Chemie

Das Basiswissen der Chemie

Charles E. Mortimer
Ulrich Müller

Mit Beiträgen von
Johannes Beck

12. Auflage

Thieme

Basiseinheiten und supplementäre Einheiten des Internationalen Einheitensystems

Zu messende Größe	Einheit	Symbol	Definition
Basiseinheiten			
Länge	Meter	m	Weglänge, die Licht im Vakuum in 1/299792458 s zurücklegt.
Masse	Kilogramm	kg	Masse des „Urkilogramms", einem Platin-Iridium-Zylinder, der im Internationalen Büro für Maße und Gewichte in Sèvres aufbewahrt wird.
Zeit	Sekunde	s	9192631770-mal die Dauer einer Schwingung der Strahlung, die dem Übergang zwischen den Hyperfein-Niveaus in einem $^{133}_{55}$Cs-Atom entspricht.
Elektrischer Strom	Ampere	A	Stromstärke, die zwischen zwei im Vakuum im Abstand von einem Meter verlaufenden elektrischen Leitern pro Meter Leiterlänge eine Kraft von $2 \cdot 10^{-7}$ Newton hervorruft.
Temperatur	Kelvin	K	1/273,16-mal die absolute Temperatur des Tripelpunktes von Wasser.
Stoffmenge	Mol	mol	Stoffmenge, die aus genauso vielen Teilchen besteht, wie Atome in zwölf Gramm des Kohlenstoff-Isotops $^{12}_{6}$C enthalten sind.
Leuchtstärke	Candela	cd	
Supplementäre Einheiten			
ebener Winkel	Radiant	rad	Verhältnis von Kreisbogen zu Radius
Raumwinkel	Steradiant	sr	

Die *Internationale Generalkonferenz für Maße und Gewichte* beabsichtigt, exakte Zahlenwerte für die Planck-Konstante, die Boltzmann-Konstante, die Elementarladung und die Avogadro-Konstante festzulegen. Mit ihnen werden dann Kilogramm, Ampère, Kelvin und Mol neu definiert. Man macht sich so u. a. vom Urkilogramm unabhängig, dessen Gewicht aus unbekannten Gründen allmählich leicht abnimmt.

Präfixe zur Bezeichnung von Vielfachen der Maßeinheiten

Präfix	Abkürzung	Faktor
exa-	E	10^{18}
peta-	P	10^{15}
tera-	T	10^{12}
giga-	G	10^{9}
mega-	M	10^{6}
kilo-	k	10^{3}
hecto-	h	10^{2}
deca-	da	10^{1}
deci-	d	10^{-1}
centi-	c	10^{-2}
milli-	m	10^{-3}
micro-	µ	10^{-6}
nano-	n	10^{-9}
pico-	p	10^{-12}
femto-	f	10^{-15}
atto-	a	10^{-18}

Naturkonstanten

Konstante	Symbol	Zahlenwert
Avogadro-Konstante	N_A	$6{,}022142 \cdot 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}$
Bohr-Radius	a_0	$5{,}29177 \cdot 10^{-11}\ \mathrm{m}$
Elektron, Ruhemasse		$9{,}109383 \cdot 10^{-28}\ \mathrm{g}$
		$5{,}485799 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{u}$
Elementarladung	e	$1{,}6021765 \cdot 10^{-19}\ \mathrm{C}$
Faraday-Konstante	$F = N_A \cdot e$	$9{,}6485336 \cdot 10^{4}\ \mathrm{C \cdot mol^{-1}}$
Boltzmann-Konstante	k	$1{,}380650 \cdot 10^{-23}\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$
Ideale Gaskonstante	$R = k \cdot N_A$	$8{,}31446\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}\,K^{-1}}$
		$8{,}31447\ \mathrm{kPa \cdot L \cdot mol^{-1}\,K^{-1}}$
Lichtgeschwindigkeit	c	$2{,}99792458 \cdot 10^{8}\ \mathrm{m \cdot s^{-1}}$
Molares Volumen eines idealen Gases	V_m	$22{,}4140\ \mathrm{L \cdot mol^{-1}}$
Neutron, Ruhemasse		$1{,}6749273 \cdot 10^{-24}\ \mathrm{g}$
		$1{,}008664916\ \mathrm{u}$
Planck-Konstante	h	$6{,}626069 \cdot 10^{-34}\ \mathrm{J \cdot s}$
Proton, Ruhemasse		$1{,}6726219 \cdot 10^{-24}\ \mathrm{g}$
		$1{,}00727647\ \mathrm{u}$
Normal-Fallbeschleunigung	g_m	$9{,}80665\ \mathrm{m \cdot s^{-2}}$

Genaue Daten zu den SI-Einheiten sind in Broschüren der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt in Braunschweig publiziert: www.ptb.de

Aktuelle Werte für die Naturkonstanten siehe bei physics.nist.gov/cuu/Constants/

Abgeleitete SI-Einheiten

Einheiten ohne eigenen Namen		Einheiten mit eigenem Namen			
Zu messende Größe	Einheit	Zu messende Größe	Einheit		Symbol
Fläche	m^2	Kraft	Newton	$= kg\,m\,s^{-2}$	N
Volumen	m^3	Energie	Joule	$= N\,m = kg\,m^2\,s^{-2}$	J
Dichte	$kg\,m^{-3}$; gebräuchlicher: $g\,cm^{-3}$	Leistung	Watt	$= J\,s^{-1} = kg\,m^2\,s^{-3}$	W
		Druck	Pascal	$= N\,m^{-2} = kg\,m^{-1}\,s^{-2}$	Pa
		elektrische Ladung	Coulomb	$= A\,s$	C
Geschwindigkeit	$m\,s^{-1}$	elektrische Spannung	Volt	$= W\,A^{-1} = J\,C^{-1}$	V
Beschleunigung	$m\,s^{-2}$	elektrischer Widerstand	Ohm	$= V\,A^{-1}$	Ω
molare Masse	$g\,mol^{-1}$	elektrische Leitfähigkeit	Siemens	$= \Omega^{-1} = V^{-1}\,A$	S
Stoffmengenkonzentration	$mol\,L^{-1}$	elektrische Kapazität	Farad	$= C\,V^{-1}$	F
		magnetischer Fluss	Weber	$= V\,s$	Wb
Wärmekapazität	$J\,K^{-1}$	Induktivität	Henry	$= V\,A^{-1}\,s$	H
Strahlungsexposition	$Bq\,kg^{-1}$	magnetische Induktion (magnetische Flussdichte)	Tesla	$= V\,s\,m^{-2}$	T
		Frequenz	Hertz	$= s^{-1}$	Hz
		Radioaktivität (atomare Ereignisse pro Zeiteinheit)	Becquerel	$= s^{-1}$	Bq
		Absorbierte Energiedosis	Gray	$= J\,kg^{-1}$	Gy
		Äquivalentdosis	Sievert	$= J\,kg^{-1}$	Sv
		katalytische Aktivität	Katal	$= mol\,s^{-1}$	kat

Gebräuchliche Nicht-SI-Einheiten und ältere Maßeinheiten

	Zu messende Größe	Einheit	Symbol	entsprechendes SI-Maß
weiter gebräuchliche Einheiten (gesetzlich erlaubt)	Masse	Atommasseneinheit	u	$1{,}660538 \cdot 10^{-24}$ g 931,49 MeV
	Zeit	Minute	min	60 s
		Stunde	h	3600 s
		Tag	d	86400 s
		Jahr	a	$3{,}15569 \cdot 10^7$ s
	Länge	Ångström	Å	10^{-10} m = 100 pm
	Volumen	Liter	L oder l	1 dm^3
	Temperatur	Grad Celsius	°C	K − 273,15
	Druck	Bar	bar	10^5 Pa
	Energie	Elektronenvolt	eV	$1{,}60218 \cdot 10^{-19}$ J
	ebener Winkel	Grad	°	π/180 rad
nicht mehr zu verwendende Einheiten (nichtgesetzliche Einheiten)	Kraft	Dyn	dyn	10^{-5} N
	Energie	Erg	erg	10^{-7} J
		Kalorie	cal	siehe Seite 60
	Druck	Torr (mm Quecksilbersäule)	Torr	133,322 Pa
		Physikalische Atmosphäre	atm	101,325 kPa
	Viskosität	Poise	P	10^{-1} Pa s
	Dipolmoment	Debye	D	$3{,}336 \cdot 10^{-30}$ C m
	magnetische Induktion	Gauß	G	10^{-4} T
	Radioaktivität	Curie	Ci	37 GBq
	Äquivalentdosis	Rem	rem	0,01 Sv

Auf einen Blick

Grundlagen und Atomtheorie	1 Einleitung	19
	2 Einführung in die Atomtheorie	32
Stöchiometrie	3 Stöchiometrie I: Chemische Formeln	41
	4 Stöchiometrie II: Chemische Reaktionsgleichungen	50
	5 Energieumsatz bei chemischen Reaktionen	59
Atome und chemische Bindung	6 Die Elektronenstruktur der Atome	72
	7 Eigenschaften der Atome und die Ionenbindung	98
	8 Die kovalente Bindung	115
	9 Molekülstruktur, Molekülorbitale	127
Gase, Flüssigkeiten, Feststoffe und Lösungen	10 Gase	151
	11 Flüssigkeiten	169
	12 Feststoffe	181
	13 Strukturaufklärung	197
	14 Lösungen	207
Gesetzmäßigkeiten chemischer Reaktionen	15 Reaktionen in wässriger Lösung	229
	16 Reaktionskinetik	248
	17 Das chemische Gleichgewicht	268
	18 Säuren und Basen	279
	19 Säure-Base-Gleichgewichte	290
	20 Löslichkeitsprodukt und Komplex-Gleichgewichte	312
	21 Grundlagen der chemischen Thermodynamik	323
	22 Elektrochemie	337
Stoffchemie der Elemente	23 Wasserstoff	364
	24 Halogene	370
	25 Die Edelgase	384
	26 Die Elemente der 6. Hauptgruppe (Gruppe 16)	387
	27 Die Elemente der 5. Hauptgruppe (Gruppe 15)	403
	28 Kohlenstoff, Silicium und Bor	424
	29 Metalle	443
	30 Komplex-Verbindungen	476
Organische Chemie und Biochemie	31 Organische Chemie Teil I: Kohlenwasserstoffe	494
	32 Organische Chemie Teil II: Funktionelle Gruppen	512
	33 Stereochemie, Polymerchemie und supramolekulare Chemie	541
	34 Naturstoffe und Biochemie	557
Kernchemie	35 Kernchemie	589
Gefahrstoffe	36 Umgang mit gefährlichen Stoffen	615
Anhang		631

Thieme

Chemie

Das Basiswissen der Chemie

Charles E. Mortimer
Ulrich Müller

Mit Beiträgen von Johannes Beck

12., korrigierte und aktualisierte Auflage

410 Abbildungen
545 Formelbilder

Georg Thieme Verlag
Stuttgart · New York

Anschriften

Charles E. Mortimer †
(Muhlenberg College
Allentown, Pennsylvania/USA)

Prof. Dr. Ulrich Müller
Fachbereich Chemie
Philipps-Universität
D-35032 Marburg

Prof. Dr. Johannes Beck
Universität Bonn
Institut für Anorganische Chemie
Gerhard-Domagk-Str. 1
D-53121 Bonn

Impressum

Titel der Originalausgabe: Chemistry
Original English Language Edition Published by Wadsworth Publishing, A Division of Wadsworth, Inc., 10 Davis Drive, Belmont, California 94002, U.S.A.

Copyright for the original English edition 1987 by Wadsworth Publishing Company, assigned, 1993, to Dr. Charles E. Mortimer, and 2001 to his heir Dr. Joanne S. Mortimer, 4762 Parkview Drive South, Emmaus, PA 18049-1212, U.S.A.
All rights for the English language reserved. No part of the original English language edition of this book may be reproduced or transmitted in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopying, recording, or any information storage and retrieval system, without permission, in writing, of the copyright owner, Dr. Joanne S. Mortimer.

1. Auflage 1973
2. Auflage 1976
3. Auflage 1980
4. Auflage 1983
5. Auflage 1987
6. Auflage 1996
7. Auflage 2001
8. Auflage 2003
9. Auflage 2007
10. Auflage 2010
11. Auflage 2014

Bibliografische Information
der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über http://dnb.d-nb.de abrufbar.

© 1973, 2015 Georg Thieme Verlag KG
Rüdigerstraße 14
70469 Stuttgart
Deutschland
Telefon: +49/(0)711/8931-0
Unsere Homepage: www.thieme.de

Printed in Germany

Zeichnungen: epline, Ruth Hammelehle, Kirchheim; Roland Geyer, Weilerswist; Karin Baum, Paphos, Zypern; Fa. willscript, Dr. Wilhelm Kuhn, Tübingen
Umschlagsgestaltung: Thieme Verlagsgruppe
Umschlaggrafik: © Nadezda Razvodovska – Fotolia.com; © Shawn Hempel – Fotolia.com
Satz: Druckhaus Götz GmbH, Ludwigsburg
gesetzt aus Arbortext APP V9.1 Unicode
Druck: Firmengruppe APPL, aprinta druck, Wemding

ISBN 978-3-13-484312-5 1 2 3 4 5 6

Auch erhältlich als E-Book:
eISBN (PDF) 978-3-13-171332-2

Das Werk, einschließlich aller seiner Teile, auch der über das Internet aufrufbaren Lösungswege zu den Übungsaufgaben, ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung außerhalb der engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes ist ohne Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

Vorwort

Dieses Lehrbuch wendet sich an Studierende der Chemie im ersten Studienjahr sowie an Studierende mit Chemie als Nebenfach.

In den ersten 22 Kapiteln werden die Grundlagen der allgemeinen und der physikalischen Chemie dargelegt. In den folgenden Kapiteln wird das Grundwissen der anorganischen Chemie, der organischen Chemie, Biochemie und Kernchemie vermittelt. Am Schluss folgt ein Kapitel über den Umgang mit Gefahrstoffen und über das Gefahrstoffrecht.

In Umfang und Tiefe ist dieses Buch für Studierende mit Chemie als Nebenfach gedacht. Studierende mit Chemie als Hauptfach werden es als Einführung in die verschiedenen Teilgebiete der Chemie und als Repetitorium vor Prüfungen schätzen.

Das amerikanische Original zu diesem Buch von Charles E. Mortimer erlebte sechs Auflagen, deren letzte im Jahr 1986 herausgegeben wurde. Seitdem ist das Werk in den USA nicht mehr auf dem Markt. Die erste deutsche Ausgabe erschien 1973 und wurde seitdem gepflegt und in inzwischen zwölf Auflagen dem sich weiterentwickelnden Wissensstand angepasst.

Die 12. Auflage erscheint bereits kurz nach der 11. Auflage um dort aufgetretene Fehler so rasch wie möglich zu korrigieren. Außerdem wurden Aktualisierungen aufgenommen. Dazu zählen: die neuen Normen zur Bekanntgabe von Atommassen bei Isotopengemischen, die neue Art der Formulierung des Löslichkeitsprodukts für schwerlösliche Sulfide, die Schmelzcarbonat-Brennstoffzelle und die elektrolytische Herstellung von Chlor und Natronlauge mit Sauerstoffverzehrkathode. Außerdem wurde die ab 2015 geänderte deutsche Gefahrstoffverordnung berücksichtigt und es wurden neuere Zahlenwerte für Gleichgewichtskonstanten und Normalpotenziale übernommen. Die Ergänzungen des Bearbeiters der 11. Auflage, Prof. Dr. Johannes Beck, wurden im Wesentlichen beibehalten.

Zur korrekten Erfassung naturwissenschaftlicher Sachverhalte gehört eine sorgfältige und exakte sprachliche Ausdrucksweise. Seit einigen Jahrzehnten ist ein Sprachwandel in der deutschen chemischen Fachsprache zu beobachten. Es gibt eine steigende Tendenz zum Gebrauch von Anglizismen. Bisher im Deutschen gebräuchliche Ausdrücke werden nach und nach durch englische Ausdrücke verdrängt, und sogar grammatische Formen werden aus dem Englischen eingedeutscht. Unser lange gewachsener, reichhaltiger fachsprachlicher Wortschatz droht zu verkümmern. Das gilt ganz besonders, wenn auch Lehrveranstaltungen von deutschsprachigen Dozenten für deutschsprachige Zuhörer auf Englisch abgehalten werden. Der Wissenschaft wird so ein schlechter Dienst erwiesen, denn schwierige Gedankengänge fasst man immer besser in der Muttersprache – niemand besitzt in einer Fremdsprache den gleichen Wortschatz und die gleiche Ausdrucksfähigkeit wie in der Muttersprache.

Als internationale Fachsprache in der Wissenschaft ist Englisch fest etabliert. Deutschsprachige Wissenschaftler und auch Autoren mit anderen Muttersprachen veröffentlichen ihre Forschungsergebnisse überwiegend auf Englisch und auf internationalen Fachkongressen ist Englisch die einzige gemeinsame Sprache. Das wird solange so bleiben, bis es Computerprogramme gibt, die grammatisch und semantisch einwandfrei übersetzen und dolmetschen können. Jeder Naturwissenschaftler muss heutzutage über Englischkenntnisse verfügen. Viele nicht englischsprachige Autoren verfügen nur über mittelmäßige Englischkenntnisse und hadern in der Fremdsprache Englisch mit Grammatik und Semantik. Infolgedessen ist auch ein Verfall der englischen Fachsprache zu verzeichnen. Sowohl in deutschen wie in englischen Fachpublikationen findet sich zunehmend eine ungenaue und von Modewörtern durchsetzte Sprache. In der Hoffnung, dem etwas entgegenzuwirken, finden sich hie und da entsprechende Bemerkungen neben dem Text. Als Hilfestellung zum richtigen Gebrauch der englischen Fachsprache finden sich an geeigneten Stellen Gegenüberstellungen von deutschen und englischen Ausdrücken.

Seit der Rechtschreibreform von 1996 (und deren teilweise Rücknahme 2006) gibt es im Deutschen keine einheitliche Rechtschreibung mehr. In dem immer noch herrschenden orthographischen Durcheinander versucht der Georg Thieme Verlag für alle Lehrbücher eine einheitliche Orthographie zu verwenden. Sie finden in diesem Buch einige der neuen Schreibungen (z. B. Fluss, Potenzial, im Allgemeinen), jedoch keine missverständlichen Getrenntschreibungen; wo die neuen Regeln Varianten erlauben, wird die alte Schreibweise bevorzugt (z. B. mit Hilfe, nicht mithilfe).

Marburg, Juli 2015 *Ulrich Müller*

Danksagung

Folgenden Kollegen danke ich für die Durchsicht von Kapiteln aus ihren Fachgebieten (teilweise bei früheren Auflagen): Prof. Dr. Hartmut Follmann und Prof. Dr. Günther Mayer (Biochemie); Prof. Dr. Thomas Schrader, Prof. Dr. Paultheo von Zezschwitz und Prof. Dr. Sigurd Höger (Organische Chemie); Prof. Dr. Gernot Frenking (chemische Bindung); Prof. Dr. Andreas Greiner (Polymerchemie); Prof. Dr. Marianne Engeser (Massenspektrometrie); Dr. Carsten Auel (Gefahrstoffrecht). Herrn Dr. Matthias Lein, Dr. Christian Emden, Dr. Frank Biesemeier und Dr. Greet Janssens-Maenhout danke ich für die Bereitstellung von Abbildungen.

Außerdem danke ich zahlreichen weiteren Fachkollegen und aufmerksamen Lesern, die allerlei Anregungen gegeben haben und mich auf Fehler aufmerksam gemacht haben.

Frau Ruth Hammelehle, Herrn Roland Geyer, Herrn Dr. Willi Kuhn und Frau Karin Baum danke ich für ihre künstlerische Arbeit bei der Anfertigung der Abbildungen. Frau Marianne Mauch, Frau Dr. Bettina Hansen, Herrn Manfred Lehnert, Frau Yvonne Straßburg und allen anderen Mitarbeitern des Georg Thieme Verlags danke ich für die reibungslose Zusammenarbeit bei der Produktion und Gestaltung des Buches.

Marburg, Juli 2015 *Ulrich Müller*

Hinweise zur Benutzung

Zusammenfassung

Die Zusammenfassung steht am Anfang von jedem Kapitel und vermittelt in knapper und prägnanter Form eine Übersicht über den nachfolgenden Text. Sie dient einerseits als Einführung in das Thema, kann aber auch zur Festigung des Wissens bei der Wiederholung des gelernten Stoffes genutzt werden.

Die Gestaltung des Buches mit zwei unterschiedlich breiten Spalten gestattet es, Reaktionsgleichungen, Formelschemata, besondere Hinweise und ergänzende Bemerkungen neben dem Text unterzubringen. Darauf wird nicht immer, aber bei passenden Stellen, mit dem Wort „nebenstehend“ hingewiesen.

Neben den hier dargestellten Elementen finden sich in der Randspalte Ergänzungen oder Erläuterungen zum Text, die nicht besonders hervorgehoben, aber, wenn dies sinnvoll ist, mit einer fetten Überschrift versehen sind.

Beispiel

In den an der passenden Stelle im Text eingefügten Beispielen werden Rechenverfahren erläutert und ergänzende Erklärungen gegeben.

Übungsaufgaben

Die Übungsaufgaben am Ende der Kapitel bieten die Möglichkeit, das Gelernte zu überprüfen, und erleichtern so die Vorbereitung auf schriftliche und mündliche Prüfungen. Lösungen zu den Aufgaben sind im Anhang angegeben; der Rechenweg kann im Internet unter www.thieme.de/mortimer nachgesehen werden. Versuchen Sie jedoch, die Aufgaben zu lösen, *bevor* Sie im Internet nach dem Lösungsweg suchen. Wenn Sie gleich dort nachsehen, bekommen Sie das Gefühl, alles verstanden zu haben, und trotzdem haben Sie nicht gelernt, den Lösungsweg selbständig zu finden.

Die **Übersicht**
über die Kapitelgliederung neben jeder Zusammenfassung erleichtert das rasche Finden eines gesuchten Unterkapitels.

Schlüsselworte (s. Glossar)

Diese Liste enthält Begriffe, die im Kapitel neu eingeführt werden. Alle Schlüsselworte finden sich noch einmal in alphabetischer Reihenfolge im **Glossar** (S. 664), jeweils mit einer kurzen Erläuterung. Im Text werden neue Begriffe durch Fettdruck hervorgehoben.

Definition

Definitionen wichtiger Begriffe sind durch eine blaue Unterlegung gekennzeichnet.

Anleitungen und Kurzzusammenfassungen, die Informationen aus dem Haupttext ergänzen oder prägnant rekapitulieren, sind gelb unterlegt.

Anhang

Der Anhang enthält Tabellen von Normalpotenzialen, Gleichgewichtskonstanten, thermodynamischen Daten und Bindungsenergien. Einheiten und Naturkonstanten finden sich tabellarisch im vorderen Einband.

Das Periodensystem der Elemente

findet sich im hinteren Einband auf einer Tafel, die parallel zur Lektüre des Textes ausgeklappt werden kann.

Das **Einsteckkärtchen** im Format DIN A7 enthält neben dem Periodensystem wichtige Formeln und Naturkonstanten.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung 19

1.1 Historische Entwicklung der Chemie 20
1.2 Elemente, Verbindungen, Gemische 23
1.3 Stofftrennung 25
1.4 Maßeinheiten 28
1.5 Genauigkeit und signifikante Stellen 29
1.6 Mittelwert und Standardabweichung 30
Übungsaufgaben 31

2 Einführung in die Atomtheorie . . . 32

2.1 Die Dalton-Atomtheorie 32
2.2 Das Elektron 33
2.3 Das Proton 34
2.4 Das Neutron 35
2.5 Aufbau der Atome 35
2.6 Atomsymbole 37
2.7 Isotope 37
2.8 Atommassen 38
Übungsaufgaben 40

3 Stöchiometrie Teil I: Chemische Formeln 41

3.1 Moleküle und Ionen 41
3.2 Empirische Formeln 43
3.3 Das Mol 43
3.4 Prozentuale Zusammensetzung von Verbindungen 45
3.5 Ermittlung chemischer Formeln 46
Übungsaufgaben 47

4 Stöchiometrie Teil II: Chemische Reaktionsgleichungen 50

4.1 Chemische Reaktionsgleichungen 50
4.2 Begrenzende Reaktanden 53
4.3 Ausbeute bei chemischen Reaktionen 54
4.4 Konzentration von Lösungen 54
Übungsaufgaben 56

5 Energieumsatz bei chemischen Reaktionen 59

5.1 Energiemaße 60
5.2 Temperatur und Wärme 60
5.3 Kalorimetrie 61
5.4 Reaktionsenergie und Reaktionsenthalpie . . 62
5.5 Der Satz von Hess 64
5.6 Bildungsenthalpien 65
5.7 Bindungsenergien 68
Übungsaufgaben 70

6 Die Elektronenstruktur der Atome 72

6.1 Elektromagnetische Strahlung 73
6.2 Atomspektren 74
6.3 Ordnungszahl und das Periodensystem der Elemente 77
6.4 Wellenmechanik 80
6.5 Quantenzahlen 84
6.6 Orbitalbesetzung und die Hund-Regel 88
6.7 Die Elektronenstruktur der Elemente 91
6.8 Halb- und vollbesetzte Unterschalen 93
6.9 Einteilung der Elemente 96
Übungsaufgaben 96

7 Eigenschaften der Atome und die Ionenbindung 98

7.1 Atomgröße 99
7.2 Ionisierungsenergien 101
7.3 Elektronenaffinitäten 103
7.4 Die Ionenbindung 105
7.5 Gitterenergie 106
7.6 Arten von Ionen 108
7.7 Ionenradien 110
7.8 Nomenklatur von Ionenverbindungen 112
Übungsaufgaben 113

8 Die kovalente Bindung 115

8.1 Konzept der kovalenten Bindung 115
8.2 Übergänge zwischen Ionenbindung und kovalenter Bindung 117
8.3 Elektronegativität 119
8.4 Formalladungen 121
8.5 Mesomerie (Resonanz) 123
8.6 Nomenklatur von binären Molekülverbindungen 125
Übungsaufgaben 125

9 Molekülstruktur, Molekülorbitale 127
9.1 Ausnahmen zur Oktettregel 128
9.2 Elektronenpaar-Abstoßung und Molekülstruktur 128
9.3 Hybridorbitale 133
9.4 Molekülorbitale 135
9.5 Molekülorbitale in mehratomigen Molekülen 139
9.6 Delokalisierte Bindungen 140
9.7 Stark polare kovalente Bindungen 144
9.8 Hypervalente Atome 144
9.9 Die Bindung in Metallen 146
9.10 Halbleiter 149
Übungsaufgaben 149

10 Gase 151
10.1 Druck 152
10.2 Das Avogadro-Gesetz 153
10.3 Das ideale Gasgesetz 154
10.4 Stöchiometrie und Gasvolumina 156
10.5 Die kinetische Gastheorie 158
10.6 Das Dalton-Gesetz der Partialdrücke 159
10.7 Molekülgeschwindigkeiten in Gasen 161
10.8 Das Graham-Effusionsgesetz 162
10.9 Reale Gase 163
10.10 Verflüssigung von Gasen 165
Übungsaufgaben 166

11 Flüssigkeiten 169
11.1 Intermolekulare Anziehungskräfte 170
11.2 Wasserstoff-Brücken 172
11.3 Der flüssige Zustand 173
11.4 Verdampfung 174
11.5 Dampfdruck 175
11.6 Siedepunkt 176
11.7 Verdampfungsenthalpie 176
11.8 Gefrierpunkt und Schmelzpunkt 177
11.9 Dampfdruck von Festkörpern 178
11.10 Zustandsdiagramme 178
Übungsaufgaben 180

12 Feststoffe 181
12.1 Arten von kristallinen Feststoffen 182
12.2 Kristallstruktur und Symmetrie 183
12.3 Kristallstrukturen von Metallen 186
12.4 Ionenkristalle 189
12.5 Defektstrukturen 192
12.6 Flüssigkristalle 193
12.7 Nanostrukturen 194
Übungsaufgaben 196

13 Strukturaufklärung 197
13.1 Röntgenbeugung 197
13.2 Kernmagnetische Resonanz-Spektroskopie . 202
Übungsaufgaben 205

14 Lösungen 207
14.1 Allgemeine Betrachtungen 208
14.2 Der Auflösungsprozess 209
14.3 Hydratisierte Ionen 210
14.4 Lösungsenthalpie 211
14.5 Abhängigkeit der Löslichkeit von Druck und Temperatur 212
14.6 Konzentration von Lösungen 213
14.7 Dampfdruck von Lösungen 216
14.8 Gefrierpunkt und Siedepunkt von Lösungen 217
14.9 Osmose 219
14.10 Destillation 221
14.11 Elektrolyt-Lösungen 223
14.12 Interionische Wechselwirkungen in Lösungen 224
14.13 Kolloide Lösungen und Gele 224
14.14 Tenside und Mizellen 225
14.15 Ionische Flüssigkeiten 226
Übungsaufgaben 227

15 Reaktionen in wässriger Lösung . . 229
15.1 Metathese-Reaktionen 229
15.2 Oxidationszahlen 232
15.3 Reduktions-Oxidations-Reaktionen 234
15.4 Arrhenius-Säuren und -Basen 237
15.5 Saure und basische Oxide 239
15.6 Nomenklatur von Säuren, Hydroxiden und Salzen 240
15.7 Volumetrische Analyse 242
15.8 Äquivalentmasse und Äquivalentkonzentration 244
Übungsaufgaben 246

16 Reaktionskinetik 248
16.1 Reaktionsgeschwindigkeit 249
16.2 Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit 250
16.3 Zeitabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit 251
16.4 Einstufige Reaktionen 255
16.5 Geschwindigkeitsgesetze für einstufige Reaktionen 258
16.6 Reaktionsmechanismen 259
16.7 Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit 261
16.8 Katalyse 262
Übungsaufgaben 265

17 Das chemische Gleichgewicht 268
17.1 Reversible Reaktionen und chemisches Gleichgewicht 269
17.2 Die Gleichgewichtskonstante K_C 270
17.3 Die Gleichgewichtskonstante K_P 273
17.4 Das Prinzip des kleinsten Zwanges 275
Übungsaufgaben 276

18 Säuren und Basen 279
18.1 Das Arrhenius-Konzept 280
18.2 Das Brønsted-Lowry-Konzept 280
18.3 Die Stärke von Brønsted-Säuren und -Basen 281
18.4 Säurestärke und Molekülstruktur 282
18.5 Das Lewis-Konzept 285
18.6 Lösungsmittelbezogene Säuren und Basen . 287
Übungsaufgaben 288

19 Säure-Base-Gleichgewichte 290
19.1 Das Ionenprodukt des Wassers. *p*H-Wert 291
19.2 Schwache Elektrolyte 292
19.3 Indikatoren 297
19.4 Pufferlösungen 298
19.5 Mehrprotonige Säuren 301
19.6 Salze schwacher Säuren und Basen 304
19.7 Säure-Base-Titrationen 306
19.8 Erweiterung des Säure-Base-Konzepts auf Festkörper 308
Übungsaufgaben 310

20 Löslichkeitsprodukt und Komplex-Gleichgewichte 312
20.1 Das Löslichkeitsprodukt 312
20.2 Fällungsreaktionen 314
20.3 Fällung von Sulfiden 317
20.4 Komplex-Gleichgewichte 318
Übungsaufgaben 321

21 Grundlagen der chemischen Thermodynamik 323
21.1 Der erste Hauptsatz der Thermodynamik . . 324
21.2 Enthalpie 325
21.3 Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik . 326
21.4 Die freie Enthalpie 328
21.5 Freie Standard-Enthalpien 330
21.6 Absolute Entropien 330
21.7 Gleichgewicht und freie Reaktionsenthalpie 332
21.8 Temperaturabhängigkeit von Gleichgewichtskonstanten 334
Übungsaufgaben 335

22 Elektrochemie 337
22.1 Elektrischer Strom 338
22.2 Elektrolytische Leitung 339
22.3 Elektrolyse 340
22.4 Stöchiometrische Gesetze bei der Elektrolyse 341
22.5 Galvanische Zellen 343
22.6 Die elektromotorische Kraft 344
22.7 Elektrodenpotenziale 345
22.8 Freie Reaktionsenthalpie und elektromotorische Kraft 349
22.9 Konzentrationsabhängigkeit des Potenzials . 351
22.10 Potenziometrische Titration 355
22.11 Elektrodenpotenziale und Elektrolyse 355
22.12 Korrosion und Korrosionsschutz 356
22.13 Elektrochemische Herstellung von nanostrukturierten Materialien 357
22.14 Galvanische Zellen für den praktischen Gebrauch 358
22.15 Brennstoffzellen 360
Übungsaufgaben 361

23 Wasserstoff 364

23.1 Vorkommen und physikalische Eigenschaften 364
23.2 Herstellung von Wasserstoff 365
23.3 Chemische Eigenschaften des Wasserstoffs 366
23.4 Technische Verwendung von Wasserstoff . . 368
Übungsaufgaben 369

24 Halogene 370

24.1 Eigenschaften der Halogene 370
24.2 Vorkommen und Herstellung der Halogene 372
24.3 Halogenwasserstoffe 375
24.4 Interhalogen-Verbindungen 376
24.5 Halogenide 377
24.6 Oxosäuren der Halogene 378
24.7 Verwendung der Halogene 382
Übungsaufgaben 383

25 Die Edelgase 384

25.1 Vorkommen und Gewinnung der Edelgase . 384
25.2 Eigenschaften der Edelgase 385
25.3 Verwendung der Edelgase 386

26 Die Elemente der 6. Hauptgruppe (Gruppe 16) 387

26.1 Allgemeine Eigenschaften der Chalkogene . 388
26.2 Vorkommen und Gewinnung von Sauerstoff 389
26.3 Reaktionen des Sauerstoffs 389
26.4 Verwendung von Sauerstoff 392
26.5 Ozon 392
26.6 Schwefel, Selen und Tellur 393
26.7 Vorkommen und Gewinnung von Schwefel, Selen und Tellur 394
26.8 Wasserstoff-Verbindungen von Schwefel, Selen und Tellur 395
26.9 Schwefel-, Selen- und Tellur-Verbindungen in der Oxidationsstufe +IV 396
26.10 Schwefel-, Selen- und Tellur-Verbindungen in der Oxidationsstufe +VI 398
26.11 Verwendung von Schwefel, Selen und Tellur 401
Übungsaufgaben 401

27 Die Elemente der 5. Hauptgruppe (Gruppe 15) 403

27.1 Allgemeine Eigenschaften 404
27.2 Die Elementstrukturen von Phosphor, Arsen, Antimon und Bismut 405
27.3 Der Stickstoffzyklus 406
27.4 Vorkommen und Herstellung der Elemente der 5. Hauptgruppe 407
27.5 Nitride und Phosphide 408
27.6 Wasserstoff-Verbindungen 409
27.7 Halogen-Verbindungen 411
27.8 Oxide und Oxosäuren des Stickstoffs 412
27.9 Luftverschmutzung 415
27.10 Oxide und Oxosäuren des Phosphors 419
27.11 Oxide und Oxosäuren von Arsen, Antimon und Bismut 421
27.12 Verwendung der Elemente der 5. Hauptgruppe 422
Übungsaufgaben 423

28 Kohlenstoff, Silicium und Bor 424

28.1 Allgemeine Eigenschaften der Elemente der 4. Hauptgruppe 425
28.2 Die Strukturen der Elemente der 4. Hauptgruppe 427
28.3 Vorkommen, Gewinnung und Verwendung von Kohlenstoff und Silicium 429
28.4 Carbide, Silicide und Silane 431
28.5 Oxide und Oxosäuren des Kohlenstoffs 433
28.6 Siliciumdioxid und Silicate 434
28.7 Schwefel- und Stickstoff-Verbindungen des Kohlenstoffs 437
28.8 Allgemeine Eigenschaften der Elemente der 3. Hauptgruppe (Gruppe 13) 437
28.9 Elementares Bor 438
28.10 Bor-Verbindungen 439
28.11 Borane (Borhydride) 440
Übungsaufgaben 441

29 Metalle 443

29.1 Physikalische Eigenschaften von Metallen . . 444
29.2 Vorkommen von Metallen 446
29.3 Metallurgie: Aufbereitung von Erzen 447
29.4 Metallurgie: Reduktion 449
29.5 Metallurgie: Raffination 454

29.6 Die Alkalimetalle 455
29.7 Die Erdalkalimetalle 458
29.8 Die Metalle der 3. Hauptgruppe 462
29.9 Die Metalle der 4. Hauptgruppe 464
29.10 Die Übergangsmetalle 466
29.11 Die Lanthanoide 472
Übungsaufgaben 474

30 Komplex-Verbindungen 476
30.1 Struktur von Komplex-Verbindungen 477
30.2 Stabilität von Komplexen 481
30.3 Nomenklatur von Komplexen 482
30.4 Isomerie 482
30.5 Die Bindungsverhältnisse in Komplexen . . . 484
Übungsaufgaben 492

31 Organische Chemie Teil I: Kohlenwasserstoffe 494
31.1 Alkane 495
31.2 Alkene 500
31.3 Alkine 502
31.4 Arene 502
31.5 Reaktionen der Kohlenwasserstoffe. Radikalische Substitution. Addition 504
31.6 Cycloaddition und die Bedeutung der Orbitalsymmetrie für chemische Reaktionen 506
31.7 Reaktionen von Arenen. Elektrophile Substitution 507
31.8 Nucleophile Substitution an Aromaten 510
Übungsaufgaben 511

32 Organische Chemie Teil II: Funktionelle Gruppen 512
32.1 Halogenalkane. Nucleophile Substitution. Eliminierungsreaktionen 513
32.2 Metallorganische Verbindungen 516
32.3 Alkohole, Phenole und Thiole 517
32.4 Ether 520
32.5 Carbonyl-Verbindungen 521
32.6 Carbonsäuren und ihre Derivate 525
32.7 Amine und Carbonsäureamide 533
32.8 Aminosäuren und Peptide 535
32.9 Azo- und Diazo-Verbindungen 536
32.10 Heterocyclische Verbindungen 537
Übungsaufgaben 539

33 Stereochemie, Polymerchemie und supramolekulare Chemie 541
33.1 Stereochemie organischer Verbindungen . . 541
33.2 Racemat-Trennung und Synthese chiraler Moleküle 545
33.3 Polymerchemie 547
33.4 Supramolekulare Chemie 553
Übungsaufgaben 555

34 Naturstoffe und Biochemie 557
34.1 Terpene 559
34.2 Kohlenhydrate 560
34.3 Fette, Öle und Wachse 564
34.4 Botenstoffe, Hormone und Vitamine 566
34.5 Natürliche Farbstoffe 569
34.6 Proteine 572
34.7 Nucleinsäuren 576
34.8 Proteinsynthese 578
34.9 Gentechnik 580
34.10 Enzyme und Coenzyme 584
34.11 Schlussbemerkung: Biochemie und Chemie 587
Übungsaufgaben 588

35 Kernchemie 589
35.1 Der Atomkern 590
35.2 Kernreaktionen 591
35.3 Radioaktivität 592
35.4 Messung der Radioaktivität 595
35.5 Die radioaktive Zerfallsgeschwindigkeit . . . 596
35.6 Biologische Effekte der Radioaktivität 599
35.7 Radioaktive Zerfallsreihen 601
35.8 Künstliche Kernumwandlungen 603
35.9 Kernspaltung 605
35.10 Kernfusion 609
35.11 Verwendung von radioaktiven Nucliden . . . 610
Übungsaufgaben 613

36 Umgang mit gefährlichen Stoffen 615
36.1 Einteilung und Kennzeichnung der Gefahrstoffe 616
36.2 Europäisches Gefahrstoffrecht 620
36.3 Giftstoffe, Toxikologie 626
Übungsaufgaben 630

Anhang 631

A Normalpotenziale bei 25 °C 632

B Gleichgewichtskonstanten bei 25 °C 633

C Thermodynamische Daten bei 25 °C 635

D Mittlere Bindungsenergien 636

E Lösungen zu den Übungsaufgaben 637

Glossar 664

Sachverzeichnis 687

1 Einleitung

Zusammenfassung

Chemie ist die Wissenschaft, die sich mit der *Charakterisierung, Zusammensetzung* und *Umwandlung* von Stoffen befasst. Sie hat sich über Jahrhunderte aus den *altertümlichen Handwerkskünsten* und der *griechischen Philosophie* über die *Alchemie* und die *Phlogiston-Chemie* entwickelt. Die moderne Chemie wurde durch die Arbeiten von Antoine Lavoisier begründet, deren Basis das *Gesetz der Erhaltung der Masse* war.

Elemente sind Stoffe, die in keine einfacheren Stoffe zerlegt werden können und aus denen alle anderen Stoffe aufgebaut sind. Man kennt über 100 Elemente, von denen 90 natürlich vorkommen. Jedes hat einen Namen und ein *chemisches Symbol*, das aus ein, zwei oder drei Buchstaben besteht. *Verbindungen* sind aus Elementen in einem fixierten Massenverhältnis aufgebaut. Elemente und Verbindungen sind *reine Stoffe*.

Gemische bestehen aus zwei oder mehr reinen Stoffen in nicht festgelegtem Mengenverhältnis. Bei *heterogenen Gemischen* sind Grenzflächen zwischen den Komponenten erkennbar, während *homogene Gemische* einheitlich erscheinen. Zur Trennung heterogener Gemische gibt es eine Reihe von *Stofftrennungsmethoden*; homogene Gemische werden getrennt, nachdem sie durch physikalische Zustandsveränderungen in heterogene Gemische übergeführt wurden.

Das *internationale Einheitensystem* (abgekürzt SI) dient für alle Messungen. Es basiert auf sieben *Basiseinheiten* und zwei *supplementären Einheiten*. Abgeleitete Einheiten ergeben sich durch algebraische Kombination.

Bei einem sachgerecht angegebenen Messwert sind alle Ziffern *signifikante Stellen*. Wird von einem wiederholt gemessenen Wert der Mittelwert gebildet, dann ist die *Standardabweichung* ein Ausdruck für dessen Präzision.

Chemie ist eine Wissenschaft, die sich mit der Charakterisierung, Zusammensetzung und Umwandlung von Stoffen befasst. In dieser Definition kommt der Charakter der Chemie allerdings nur unzureichend zum Ausdruck, denn wie in jeder Wissenschaft geht es nicht einfach darum, Wissen zu akkumulieren. In den Naturwissenschaften stimuliert jede neue Anschauung neue Experimente und Beobachtungen, die ihrerseits ein verfeinertes Verständnis und die Entwicklung neuer Anschauungen zur Folge haben. Da sich die Interessengebiete verschiedener Wissenschaftszweige überschneiden, lassen sich keine scharfen Grenzen zwischen ihnen ziehen, und wissenschaftliche Methoden finden universelle Anwendung. Trotzdem hat man eine, wenn auch nicht scharf umrissene Vorstellung dessen, was Chemie ist. Gegenstand der Chemie sind die Zusammensetzung und die Struktur von Substanzen sowie die Kräfte, die sie zusammenhalten. Die physikalischen Eigenschaften der Substanzen werden untersucht, denn sie liefern Auskünfte über die Struktur, dienen zu ihrer Identifizierung und Klassifizierung und zeigen Anwendungsmöglichkeiten auf.

Das Hauptanliegen des Chemikers ist jedoch die *chemische Reaktion*. Dabei richtet sich das Interesse auf jeden Aspekt, wie Stoffe ineinander umgewandelt werden können, d. h. unter welchen Bedingungen Stoffumwandlungen ablaufen, wie schnell sie erfolgen, wie erwünschte Reaktionen gefördert und unerwünschte unterdrückt werden können, welche Energieumsetzungen erfolgen, wie man sowohl in der Natur vorkommende als auch in der Natur nicht anzutreffende Stoffe künstlich herstellen kann und welche Stoffmengen bei Stoffumwandlungen im Spiele sind.

Übersicht

1.1 Historische Entwicklung der Chemie · *20*
1.2 Elemente, Verbindungen, Gemische · *23*
1.3 Stofftrennung · *25*
1.4 Maßeinheiten · *28*
1.5 Genauigkeit und signifikante Stellen · *29*
1.6 Mittelwert und Standardabweichung · *30*

Übungsaufgaben · *31*

Schlüsselworte (s. Glossar)

Alchemie
Iatrochemie
Phlogiston

Materie
Masse

Gesetz der Erhaltung der Masse
Gesetz der konstanten Proportionen

Element
Chemisches Symbol
Verbindung
Reiner Stoff
Gemisch

Aggregatzustand
Lösung
Emulsion
Suspension
Phase

Dekantieren
Filtrieren
Kristallisation
Destillation
Extraktion
Chromatographie
Elektrophorese

SI-Einheit
Signifikante Stellen
Standardabweichung
Präzision
Richtigkeit
Genauigkeit

1.1 Historische Entwicklung der Chemie

Nach einer jahrhundertelangen allmählichen Entwicklung entfaltete sich die moderne Chemie zu Ende des 18. Jahrhunderts. Man kann die Geschichte der Chemie in fünf Abschnitte einteilen:

Handwerkskünste (bis 600 vor Christus). Die Erzeugung von Metallen wie Kupfer aus Erzen, Töpferei, Brauerei, Backkünste und die Herstellung von Farbstoffen und Heilmitteln sind alte Handwerkskünste. Nach archäologischen Befunden verstanden sich die Bewohner des alten Ägyptens und Mesopotamiens auf diese Art Handwerk. Bei den genannten Prozessen laufen chemische Reaktionen ab, die jedoch rein *empirisch*, d. h. durch praktische Erfahrungen und ohne ein theoretisches Konzept weiterentwickelt wurden. Die ägyptischen Metallhandwerker konnten Kupfer durch Erhitzen des Minerals Malachit mit Holzkohle herstellen, aber sie wussten nicht und versuchten auch nicht herauszufinden, warum der Prozess abläuft und was im Feuer vor sich geht.

Griechische Theorie (600 – 300 vor Christus). Die philosophische (theoretische) Betrachtung der Chemie setzte im klassischen Griechenland gegen 600 vor Christus ein. Die griechischen Philosophen suchten nach Prinzipien, mit denen sich die Natur verstehen lässt. Zwei griechische Theorien wirkten weit in die folgenden Jahrhunderte:

- Die Vorstellung, alle irdischen Stoffe seien aus den vier Elementen Erde, Luft, Feuer und Wasser in wechselnden Mengen aufgebaut.
- Die von Leukipp vorgeschlagene und von Demokrit im fünften Jahrhundert vor Christus weiter ausgearbeitete Theorie, wonach alle Stoffe aus definierten kleinsten Teilchen, den **Atomen** bestehen.

Nach Plato sollten sich die Atome verschiedener Elemente durch ihre Gestalt unterscheiden. Er glaubte, Atome eines Elements könnten durch Veränderung ihrer Gestalt in solche eines anderen Elements umgewandelt werden. Das Konzept der Elementumwandlung findet sich auch in den Theorien von Aristoteles, der nicht an die Existenz von Atomen glaubte. Nach ihm sollten alle Elemente

Abb. 1.1 ***Der Alchemist*, Gemälde von David Teniers (1648).** Quelle: Fisher Scientific, Pittsburgh, USA.

und die daraus gebildeten Stoffe aus der gleichen Ursubstanz zusammengesetzt sein und sich nur in der Form unterscheiden, die diese Ursubstanz annimmt. Zur Form zählten Eigenschaften wie Gestalt, Farbe und Härte. Belebte wie unbelebte Materie sollte einer ständigen Formveränderung unterliegen und sich von unreifen zu ausgereiften (erwachsenen) Formen entwickeln.

Alchemie (300 vor bis 1650 nach Christus). Aus dem Zusammentreffen der griechischen Philosophie und den Handwerkskünsten Ägyptens erwuchs in Alexandria die Alchemie. Die frühen Alchemisten nutzten die ägyptischen Künste der Stoffverarbeitung, um die Stofftheorien zu untersuchen. In Büchern aus Alexandria (den ältesten bekannten Schriften über chemische Themen) finden sich Diagramme chemischer Apparaturen und Beschreibungen von Laboroperationen wie Destillation und Kristallisation.

Ein dominantes Interesse der Alchemisten war die Stoffumwandlung der metallischen Grundstoffe wie Eisen und Blei in das Edelmetall Gold. Sie glaubten an die Existenz eines wirkungsvollen Umwandlungsagens, später *Stein der Weisen* genannt, welches in kleiner Menge die gewünschten Veränderungen in Gang setzen würde.

Im 7. Jahrhundert nach Christus eroberten die Araber die Zentren der hellenischen Kultur in Ägypten, und die Alchemie ging in ihre Hand über. Die griechischen Texte wurden ins Arabische übersetzt. Die Araber nannten den Stein der Weisen *El-Iksir* (Elixier). Sie glaubten, damit könne man nicht nur Metalle veredeln, sondern auch Krankheiten heilen. Das Ziel, Gold herzustellen und ein Lebenselixier zu finden, das Menschen unsterblich machen würde, blieb über Jahrhunderte das Hauptanliegen der Alchemie.

Im 12.– 13. Jahrhundert fand durch die Übersetzung arabischer Schriften ins Lateinische die Alchemie allmählich Einzug in Europa. Die meisten Übersetzungen erfolgten in Spanien, wo sich die maurische Kultur etabliert hatte.

Die **Iatrochemie**, der medizinisch orientierte Zweig der Alchemie, blühte im 16. und 17. Jahrhundert auf.

Die auf Naturphilosophie und okkulten Vorstellungen basierende Alchemie tat sich damit schwer, sich zu einer modernen Wissenschaft entwickeln. Dennoch gelangen den Alchemisten durch die Vielzahl ihrer Experimente eine Reihe wichtiger Entdeckungen, beispielsweise die Herstellung von Porzellan und Schießpulver oder auch die Entdeckung des chemischen Elements Phosphor.

Im 17. Jahrhundert wurden die Theorien der Alchemisten zunehmend angezweifelt. Vor allem Robert Boyle ist hier zu nennen, der 1661 das Buch *„The Sceptical Chymist“* publizierte. Obwohl Boyle die Umwandlung von Metallen in Gold für möglich hielt, kritisierte er die alchemistische Denkweise. Er betonte, dass chemische Theorie auf experimentelle Beobachtung aufgebaut werden müsse.

Phlogiston (1650 – 1790). Im 18. Jahrhundert wurde die Chemie von der Phlogiston-Theorie beherrscht. Diese Theorie war zu ihrer Zeit, vor der Entdeckung des Sauerstoffs durch Carl Wilhelm Scheele (1771) und Joseph Priestley (1774), sehr erfolgreich bei der Deutung vieler chemischer Vorgänge; sie ging hauptsächlich auf Arbeiten von Georg Ernst Stahl zurück. Phlogiston, ein „Feuerprinzip“, sollte in jeder brennbaren Substanz enthalten sein. Während der Verbrennung würde die Substanz ihr Phlogiston verlieren und zu einem einfacheren Stoff reduziert werden.

griechisch *phlogistós* = verbrannt

Demnach war Holz aus Asche und Phlogiston aufgebaut. Das *Kalzinieren* (trockenes Erhitzen) eines Metalls wurde ähnlich interpretiert. Nach heutiger Anschauung setzt sich das Metall mit Sauerstoff zu einem Metalloxid um; nach der Phlogiston-Theorie sollte ein Metall aus „Metallkalk“ (Metalloxid) und Phlogiston bestehen, das beim Erhitzen verlorengeht. Die Bildung eines Metalls aus

Holz → Asche + Phlogiston (an die Luft abgegeben)

Metall → Metallkalk + Phlogiston (an die Luft abgegeben)

Metallkalk + Phlogiston (aus Kohle) → Metall

Gesellschaft Deutscher Chemiker

Antoine Lavoisier
* 1743 Paris
† 1794 Paris

Beim Verbrennen von 12,011 g Kohlenstoff mit 31,999 g Sauerstoff wird Energie in Form von Wärme freigesetzt. Die Masse des entstandenen Kohlendioxids ist $4{,}4 \cdot 10^{-9}$ g geringer als die eingesetzten Massen. Mit den besten mechanischen Waagen kann man auf 10^{-7} g genau wägen, jedoch nur, wenn die zu wägende Gesamtmasse nicht größer als ca. 1 g ist. Mit Quarzkristall-Mikrowaagen kann man zwar Wägungen auf ca. 10^{-13} g durchführen, allerdings sind die wägbaren Massen auf Nanogrammmengen beschränkt.

Ohne die Schaffung einer „méthode de nomenclature chimique“ durch Lavoisier, C. L. Berthollet und L. B. Guyton de Morveau (1787), nach der im Namen einer chemischen Verbindung die darin enthaltenen Elemente benannt werden, hätte sich die Chemie nicht entfalten können. Die Terminologie und Symbolik der Alchemisten war verworren und unsystematisch und hatte den Charakter einer Geheimsprache.

einem Erz (Metallkalk) durch Erhitzen mit Kohle, die als gut brennbare Substanz reich an Phlogiston sein sollte, stellte man sich als Übertragung des Phlogistons von der Kohle auf den Metallkalk vor.

Eine Erscheinung konnte durch die Phlogiston-Theorie nicht erklärt werden. Brennendes Holz sollte Phlogiston verlieren, die entstehende Asche wiegt dementsprechend *weniger* als das ursprüngliche Holz. Dagegen ist der angenommene Phlogiston-Verlust beim Kalzinieren eines Metalls mit einer *Gewichtszunahme* verbunden. Die Anhänger der Phlogiston-Theorie waren sich dieses Problems bewusst, aber die Bedeutung genauer Wägung und Messung wurde noch nicht erkannt.

Moderne Chemie (seit 1790). Die Arbeiten von Antoine Lavoisier werden als Anfangspunkt der modernen Chemie angesehen. Lavoisier hatte sich bewusst zum Ziel gesetzt, die Phlogiston-Theorie zu widerlegen. Er stützte sich auf das quantitative Experiment, vornehmlich unter Benutzung der Waage, um chemische Erscheinungen zu erklären.

Von grundlegender Bedeutung ist das von ihm formulierte **Gesetz der Erhaltung der Masse**: Im Verlaufe einer chemischen Reaktion lässt sich kein Verlust oder Gewinn von Masse beobachten; die Gesamtmasse aller Produkte ist gleich der Gesamtmasse aller reagierenden Stoffe.

Die Rolle von Gasen erwies sich als Stolperstein bei der Entwicklung chemischer Theorien. Wenn das Gesetz der Erhaltung der Masse auf Verbrennungs- und Kalzinierungsprozesse angewandt wird, so müssen auch die Massen der beteiligten Gase berücksichtigt werden. Die korrekte Interpretation dieser Vorgänge war erst möglich, nachdem Methoden ausgearbeitet worden waren, um Gase zu handhaben, zu messen und zu identifizieren.

Nachdem die Phlogiston-Theorie als widerlegt galt, entwickelte sich durch Arbeiten von James Joule, Germain Hess, Julius Robert Mayer, Sadi Carnot, Rudolf Clausius, William Thomson, Willard Gibbs, Hermann von Helmholtz, Max Planck und Albert Einstein im 19. und Anfang des 20. Jahrhunderts der Begriff *Energie* zur allesbeherrschenden Größe in den Naturwissenschaften. Dass die Abgabe eines Energiebetrags E mit einem Verlust von Masse m gemäß der Einstein-Beziehung $E = mc^2$ verbunden ist, wurde erst im 20. Jahrhundert erkannt. Wegen des großen Zahlenwerts der Lichtgeschwindigkeit c entsprechen die bei chemischen Reaktionen umgesetzten Energiewerte allerdings derart kleinen Massen, dass sie auch heute noch durch keine Wägung ermittelt werden können. Das Gesetz der Erhaltung der Masse ist somit ein Grenzgesetz, das nur innerhalb der erzielbaren Wägegenauigkeit gilt. Man kann, nachträglich gesehen, Phlogiston als ein Synonym für Energie ansehen. So betrachtet, ist die Phlogiston-Theorie eine Theorie, die ihrer Zeit zu weit voraus war, und die später unter neuem Namen und befreit von Widersprüchen zur bedeutendsten aller Theorien der Naturwissenschaften wurde.

Lavoisier bediente sich der heute noch gültigen Definitionen für *Elemente* und *Verbindungen* (s. Abschnitt 1.2). Er zeigte, dass ein Metall ein Element ist und ein Metallkalk eine Verbindung aus dem Metall mit Sauerstoff aus der Luft. In seinem Buch *Traité Élémentaire de Chimie*, 1789 veröffentlicht, führte Lavoisier die heute in der Chemie übliche Terminologie ein.

Die seit Lavoisier gesammelten Erkenntnisse sind Gegenstand dieses Buches. In den vergangenen zwei Jahrhunderten wurden mehr Erkenntnisse zusammengetragen als in den zwei Jahrtausenden davor.

Im Laufe der Zeit hat sich die Chemie in verschiedene Fachgebiete verzweigt (die Einteilung ist willkürlich und historisch bedingt):

- **Organische Chemie:** Die Chemie der (Mehrzahl der) Verbindungen des Kohlenstoffs. Der Begriff *organisch* hat sich aus einer Zeit erhalten, als man glaubte, nur lebende Tiere und Pflanzen könnten diese Stoffe erzeugen.
- **Anorganische Chemie:** Die Chemie aller Elemente, ausgenommen Kohlenstoff (jedoch unter Einschluss einiger aus Mineralien gewinnbarer Kohlenstoff-Verbindungen).

- **Analytische Chemie:** Die qualitative und quantitative Ermittlung der Zusammensetzung von Stoffen sowie die Ermittlung der An- oder Abwesenheit von Fremdstoffen.
- **Physikalische Chemie:** Das Studium der physikalischen Prinzipien, die dem Aufbau und der Umwandlung von Stoffen zugrunde liegen.
- **Biochemie:** Die Chemie, die in lebenden Organismen abläuft, und die Untersuchung der damit zusammenhängenden Substanzen.
- **Kernchemie:** Die Umwandlung der Elemente.
- **Technische Chemie:** Die Entwicklung von Verfahren und Apparaturen zur industriellen Herstellung von chemischen Produkten.

Zu einzelnen Fachgebieten gibt es weitere Spezialgebiete, z. B. die **makromolekulare Chemie** (Chemie der Stoffe mit hohen Molekülmassen) als Spezialgebiet der organischen Chemie oder die **theoretische Chemie** (rechnerische Erfassung, wie sich Atome miteinander verbinden) als Spezialgebiet der physikalischen Chemie. Ebenso gibt es Spezialgebiete im Grenzbereich zwischen den Fachgebieten wie zum Beispiel die **metallorganische Chemie** im Bereich zwischen anorganischer und organischer Chemie.

1.2 Elemente, Verbindungen, Gemische

Materie ist alles, was Raum beansprucht und Masse hat. Materie besteht aus unterschiedlichen **Stoffen**. Die **Masse** ist das Maß für die Menge eines Stoffs und gleichzeitig ein Maß für seine Trägheit, d. h. für den Widerstand, den er einer Kraft entgegensetzt, die auf seine Bewegung wirkt. Das **Gewicht** ist die Anziehungskraft, welche die Gravitation der Erde auf einen Körper ausübt; es ist proportional zur Masse des Körpers.

Alle Stoffe sind aus einer begrenzten Zahl einfacher Stoffe aufgebaut, den **Elementen**. Die 1661 von Robert Boyle in seinem Buch *The Sceptical Chymist* gemachte Definition gilt im Wesentlichen heute noch: „Elemente sind bestimmte primitive und einfache, völlig unvermischte Körper; sie enthalten keine anderen Körper, sie sind die Zutaten, aus denen alle perfekt gemischten Körper zusammengesetzt sind und in welche diese letztlich zerlegt werden." Boyle machte keinen Versuch, spezielle Substanzen als Elemente zu identifizieren, betonte jedoch, dass der Beweis für ihre Existenz sowie ihre Identifizierung durch Experimente zu erfolgen habe.

Das Elementkonzept von Boyle wurde von Lavoisier bestätigt. Nach Lavoisier ist ein Element ein Stoff, der in keine einfacheren Stoffe zerlegt werden kann, und eine **Verbindung** entsteht durch das Zusammenfügen von Elementen. Lavoisier hat 23 Elemente korrekt identifiziert (allerdings wertete er auch einige einfache chemische Verbindungen sowie Licht und Wärme als Elemente). Die Definition von Lavoisier gilt heute noch, wenn auch mit der Einschränkung, dass ein Element nur mit den Mitteln des Chemikers, d. h. mit begrenzter Energiezufuhr in Form von Wärme, Licht, mechanischer oder elektrischer Energie nicht weiter zerlegt werden kann.

Gegenwärtig sind 118 Elemente bekannt. Von diesen wurden 90 in der Natur gefunden; die restlichen wurden durch Kernreaktionen künstlich erzeugt (s. Abschnitt 35.8, S. 603).

Jedes Element hat einen Namen und ein **chemisches Symbol**, das durch internationale Abkommen vereinbart ist. Die Symbole bestehen aus einem oder zwei lateinischen Buchstaben, bei erst kürzlich entdeckten, künstlich hergestellten Elementen auch aus drei Buchstaben. Die Symbole sind in der Regel Abkürzungen der lateinischen Namen der Elemente. Eine Liste aller Elemente und ihrer Symbole findet sich im hinteren Buchumschlag.

Die 15 häufigsten Elemente im Bereich der Erdkruste, Ozeane und Atmosphäre sind in Tab. 1.1 zusammengestellt. Dieser, dem Menschen zugängliche

Tab. 1.1 Die Häufigkeit der Elemente im Bereich der Erdkruste, Ozeane und Atmosphäre.

Rang	Element	Symbol	Massenanteil/%
1	Sauerstoff	O	49,2
2	Silicium	Si	25,7
3	Aluminium	Al	7,5
4	Eisen	Fe	4,7
5	Calcium	Ca	3,4
6	Natrium	Na	2,6
7	Kalium	K	2,4
8	Magnesium	Mg	1,9
9	Wasserstoff	H	0,9
10	Titan	Ti	0,6
11	Chlor	Cl	0,2
12	Phosphor	P	0,1
13	Mangan	Mn	0,1
14	Kohlenstoff	C	0,09
15	Schwefel	S	0,05
	alle anderen		0,56

Bereich der Erde, macht weniger als 1 % der Erdmasse aus. Würde man das gesamte Erdinnere mitberücksichtigen, so wäre die Liste anders als in Tab. 1.1, und Eisen wäre das häufigste Element. Das häufigste Element im ganzen Universum ist Wasserstoff (geschätzter Massenanteil 75 %).

In welchem Ausmaß ein Element wirtschaftlich genutzt wird, hängt nicht nur von seiner Häufigkeit, sondern auch von seiner Zugänglichkeit ab. Manche alltäglichen Elemente wie Kupfer oder Blei sind nicht besonders häufig, kommen aber in Erzlagerstätten vor, aus denen sie gut gewonnen werden können. Andere, die viel häufiger vorkommen, wie zum Beispiel Rubidium, Titan und Zirconium, finden weniger Verwendung, weil sie in geringer Konzentration weit verteilt sind oder weil ihre Gewinnung aus Erzen schwierig und kostspielig ist.

Verbindungen sind Stoffe, die aus verschiedenen Elementen in definierter Zusammensetzung bestehen. Nach dem **Gesetz der konstanten Proportionen** (von Joseph Proust 1799 formuliert) besteht eine Verbindung immer aus denselben Elementen im gleichen Massenverhältnis. Die Verbindung Wasser besteht zum Beispiel aus den Elementen Wasserstoff und Sauerstoff im Massenverhältnis 1 : 7,937. Verbindungen haben andere Eigenschaften als die Elemente, aus denen sie bestehen. Man kennt über 12 000 anorganische und über 10^7 organische Verbindungen.

Gesellschaft Deutscher Chemiker

Joseph-Louis Proust
* 1754 Angers
† 1826 Angers

Sowohl Elemente wie Verbindungen sind **reine Stoffe**. Alle anderen Stoffe sind Gemische. **Gemische** bestehen aus mehreren reinen Stoffen in wechselndem Mengenverhältnis. Die Eigenschaften von Gemischen hängen von diesem Mengenverhältnis sowie von den Eigenschaften der enthaltenen reinen Stoffe ab. Man unterscheidet zwei Sorten von Gemischen. Ein **heterogenes Gemisch** besteht erkennbar aus unterschiedlichen Teilen; Sand und Eisenpulver bilden zum Beispiel ein heterogenes Gemisch. Ein **homogenes Gemisch** erscheint durch und durch einheitlich, zum Beispiel Luft, Zuckerlösung oder eine Gold-Silber-Legierung; flüssige und feste homogene Gemische nennt man **Lösungen**. Die genannte Klassifizierung der Stoffe ist in Abb. 1.2 dargestellt.

Eine abgegrenzte Menge eines einheitlichen, d. h. homogenen Stoffes nennt man eine **Phase**. Heterogene Gemische bestehen aus mehreren Phasen, zwischen denen es erkennbare Grenzflächen (Phasengrenzen) gibt. Im heterogenen Gemisch *Granit* erkennt man zum Beispiel farblose Quarz-, schwarze Glimmer- und rosafarbene Feldspatkristalle. Alle Portionen der gleichen Sorte werden als eine Phase gezählt. Granit besteht demnach aus drei Phasen, deren Mengenanteile von Probe zu Probe verschieden sein können (Abb. 1.3). Auch ein reiner Stoff kann nebeneinander in verschiedenen Phasen vorkommen;

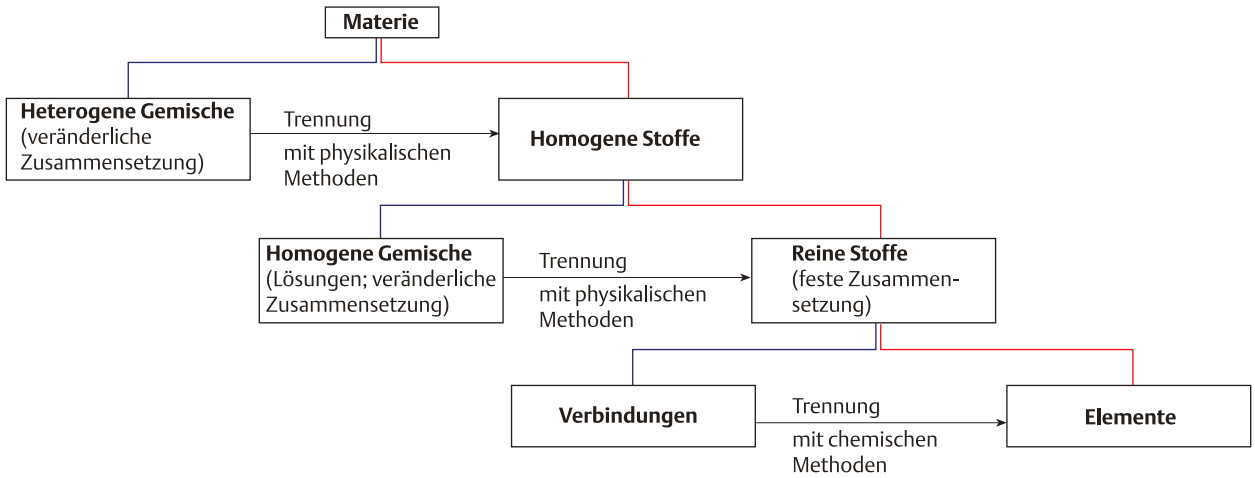


Abb. 1.2 Klassifizierung der Stoffe.

Tab. 1.2 Klassifizierung von heterogenen Gemischen. Die Kombination gasförmig + gasförmig fehlt, da gasförmige Stoffe sich immer homogen miteinander mischen.

Aggregatzustand der Phasen	Bezeichnung	Beispiele	Verfahren zur Phasentrennung
fest + fest	**Gemenge**	Granit, Sand + Salz	Sortieren, Sieben, Flotation, Scheidung nach Dichte, elektrostatische Trennung, Extraktion
fest + flüssig	**Suspension**	Malerfarbe, Schlamm	Sedimentieren + Dekantieren, Zentrifugieren, Filtrieren
flüssig + flüssig	**Emulsion**	Milch	Zentrifugieren
fest + gasförmig	**Aerosol**	Rauch	Sedimentieren, Filtrieren, Fliehkraftabscheidung, elektrostatische Trennung
flüssig + gasförmig	**Aerosol**	Nebel	Fliehkraftabscheidung

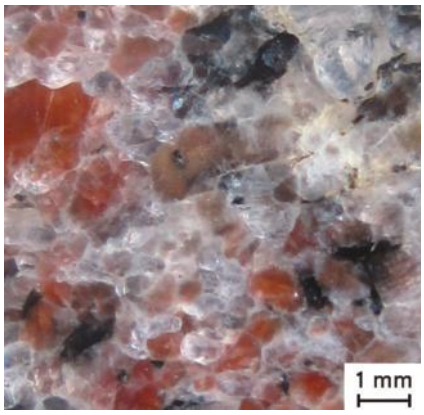


Abb. 1.3 Granit besteht aus Kristallen von Quarz, Glimmer und Feldspat.

Wasser und über seiner Oberfläche (= Grenzfläche) befindlicher Wasserdampf bilden zum Beispiel zwei Phasen.

Materie begegnet uns in drei **Aggregatzuständen**: fest, flüssig und gasförmig. Feste Stoffe zeichnen sich durch eine stabile äußere Form und ein definiertes Volumen aus. Flüssigkeiten besitzen ebenfalls ein definiertes Volumen, aber keine stabile Form. Gase besitzen weder ein definiertes Volumen noch eine Form; sie füllen den zur Verfügung gestellten Raum ganz aus. Je nachdem, in welchem Aggregatzustand sich die einzelnen Phasen heterogener Gemische befinden, teilt man sie gemäß Tab. 1.2 ein.

Wie in Abb. 1.2 vermerkt, können heterogene und homogene Gemische mit Hilfe *physikalischer Methoden* getrennt werden, während zur Trennung der in Verbindungen enthaltenen Elemente *chemische Methoden* notwendig sind. Zustandsänderungen wie Schmelzen, Verdampfen oder Veränderung der äußeren Gestalt sind **physikalische Vorgänge**; bei ihnen werden keine neuen Verbindungen gebildet. Bei **chemischen Vorgängen** werden Stoffe unter Bildung neuer Verbindungen umgewandelt. Die **chemischen Eigenschaften** eines reinen Stoffes beschreiben sein Verhalten bei chemischen Vorgängen, die **physikalischen Eigenschaften** das Verhalten bei physikalischen Vorgängen. Sowohl die chemischen wie die physikalischen Eigenschaften sind Funktion der physikalischen Bedingungen, d. h. sie hängen vom Aggregatzustand, von Druck und Temperatur, von der An- oder Abwesenheit anderer Stoffe und anderem ab.

1.3 Stofftrennung

Will man die Eigenschaften eines reinen Stoffes untersuchen, so muss er in der Regel erst aus einem Gemisch abgetrennt werden. Verfahren zur **Stofftrennung** spielen deshalb eine wichtige Rolle in der Chemie.

1.3.1 Heterogene Gemische

Zur Trennung eines heterogenen Gemisches nutzt man die unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften der verschiedenen Phasen. Mit folgenden Verfahren kann man heterogene Gemische trennen:

Sortieren. Die festen Phasen werden nach erkennbaren Unterschieden (z. B. Farbe) räumlich getrennt. Während ein manuelles Sortieren mühsam und wenig effektiv ist, können automatisierte Verfahren sehr wirkungsvoll sein. Phasen, die sich durch ihre Teilchengröße unterscheiden, können durch ein Sieb getrennt

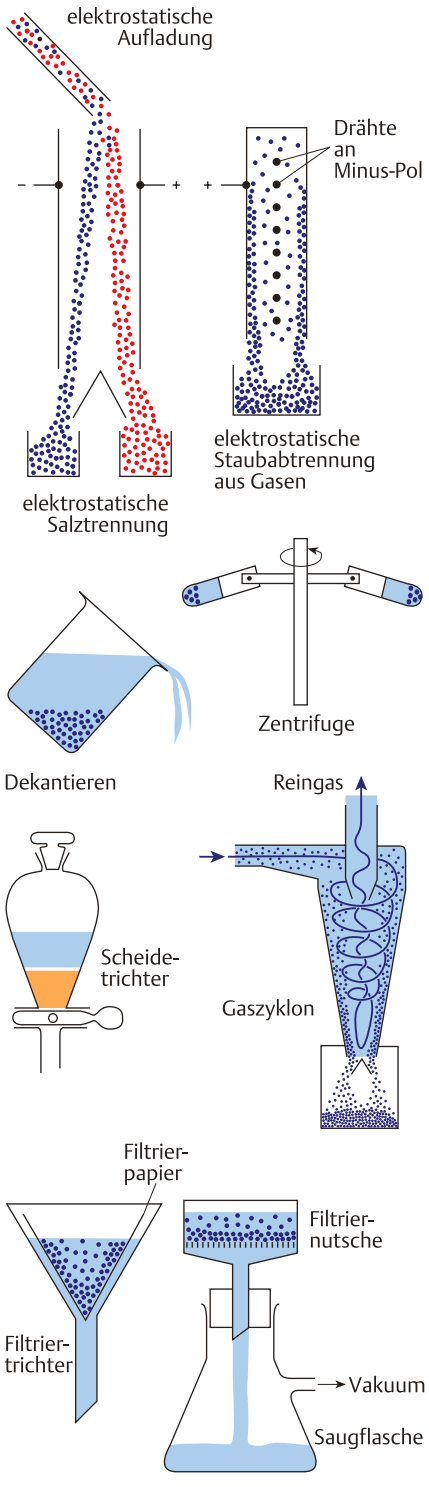


Abb. 1.4 Verschiedene Verfahren zur Trennung von heterogenen Gemischen.

werden. Ist eine Phase magnetisch, die andere nicht, so kann ein Magnet die magnetische Phase herausziehen. Bei unterschiedlicher Dichte wird mit Hilfe einer Flüssigkeit mittlerer Dichte eine Trennung erreicht (z. B. Trennung von Sand und Holzspänen mit Hilfe von Wasser). Eine Variante dieses Verfahrens ist die Flotation, auf die wir im Abschnitt 29.3 (S. 448) zurückkommen.
Elektrostatische Verfahren werden zur Trennung verschiedener Salze (aus Salzlagerstätten) eingesetzt: Die auf geeignete Korngröße zermahlenen Salzgemische werden elektrostatisch aufgeladen und fallen zwischen zwei Metallplatten; eine elektrische Spannung zwischen den Platten lenkt die unterschiedlich aufgeladenen Phasen unterschiedlich seitlich ab (Abb. 1.4). Nach dem gleichen Prinzip erfolgt die elektrostatische Abscheidung von festen Teilen (Staub) aus Gasen: Das staubhaltige Gas strömt zwischen zwei positiv geladenen Platten; zwischen den Platten befinden sich negativ geladene Drähte, welche für eine negative Aufladung der Staubteilchen sorgen, die sich dann an den Platten abscheiden. Vor allem feine Teilchen lassen sich so abscheiden.

Sedimenteren und Dekantieren. Durch Sedimentieren und Dekantieren werden Suspensionen getrennt (Abb. 1.4). Während das Sedimentieren aufgrund der Schwerkraft meist langsam abläuft, erreicht man mit Hilfe einer **Zentrifuge** ein sehr schnelles und wirkungsvolles Absetzen des suspendierten Feststoffes. Zentrifugen dienen auch zum Trennen von Emulsionen; nach dem Zentrifugieren schwimmt die weniger dichte Flüssigkeit auf der dichteren und kann mit einem Scheidetrichter abgetrennt werden (Abb. 1.4).
In einem **Zyklon** (Fliehkraftabscheider) nutzt man ebenfalls die Zentrifugalkraft, um suspendierte Feststoffe von Flüssigkeiten (Hydrozyklon) oder flüssige oder feste Schwebestoffe von Gasen (Gaszyklon; Abb. 1.4) abzutrennen. Das Gemisch strömt tangential ein und bekommt einen Drall, der die Schwebeteilchen an die Gefäßwand drückt, wo sie auf einer Spiralbahn abwärts rutschen.

Filtrieren dient zum Abtrennen fester Stoffe von Flüssigkeiten oder Gasen. Als Filter dient eine poröse Trennschicht aus Filtrierpapier, Tuch oder Sinterglas („Fritte“), welche die suspendierten festen Teilchen zurückhält, aber die Flüssigkeit oder das Gas hindurchlässt (Abb. 1.4). Das Verfahren lässt sich durch Anwendung von Druck vor oder von Unterdruck hinter dem Filter beschleunigen. Filtermembranen mit Porendurchmessern bis hinunter zu einem Nanometer lassen sich aus Polymeren, keramischen Materialien oder Metallen herstellen (Tab. 1.3). Mit Nanofiltern und Umkehrosmose-Membranen können sogar gelöste Stoffe abgetrennt werden. Davon macht man bei der Trinkwassergewinnung Gebrauch. Die Filter werden als Rohre konstruiert, auf deren Innenseite die feinporige Filtermembran auf einem grobporösen, druckresistenten Trägermaterial aufgebracht ist. Die Flüssigkeit wird in das Rohr gepresst; je kleiner die Poren, desto mehr Druck ist erforderlich. Die Filter müssen von Zeit zu Zeit gereinigt werden, indem sie durch reine Flüssigkeit in entgegengesetzer Richtung durchströmt werden.

Extraktion. Ist von einem Gemenge von zwei festen Stoffen einer löslich, der andere unlöslich in einer Flüssigkeit, so kann der lösliche Stoff gelöst werden und die Lösung durch Dekantieren oder Filtrieren vom ungelösten Rückstand getrennt werden. Nach Abdampfen des Lösungsmittels kann der lösliche Stoff zurückgewonnen werden. Nach diesem Verfahren wird zum Beispiel Salz von Gestein mit Hilfe von Wasser getrennt.

Abdampfen, Trocknen. Ist eine Phase leichter verdampfbar als die andere, so kann sie durch Erhitzen als Dampf entfernt werden. Manche Stoffe können auch direkt aus dem festen Zustand (ohne flüssig zu werden) verdampft werden (**Sublimation**).

Tab. 1.3 Einteilung von kleinporigen Filtermaterialien.

	Mikrofilter	Ultrafilter	Nanofilter	Umkehrosmose-Membranen
Porendurchmesser /µm	0,1 – 10	0,01 – 0,1	0,001 – 0,01	< 0,003
Zurückgehaltenes Material	Bakterien, Pilzsporen, Kolloide	Viren, Proteine, Makromoleküle	kleine organische Moleküle, mehrfach geladene Ionen	einfach geladene Ionen
notwendiger Druck /MPa	0,01 – 0,2	0,1 – 0,5	0,3 – 2	1 – 15

1.3.2 Homogene Gemische

Homogene Gemische (Lösungen) lassen sich zum Teil mit Nanofiltern oder durch Umkehrosmose (s. Abschnitt 14.9, S. 220) trennen. Meistens werden sie aber durch Änderung der physikalischen Bedingungen zuerst in ein heterogenes Gemisch überführt und dann getrennt. Geeignete Methoden sind:

Extraktion. Ein gelöster Stoff kann aus einer (flüssigen) Lösung entfernt werden, indem man sie mit einer anderen, mit ihr nicht mischbaren Flüssigkeit durchschüttelt. Wenn der gelöste Stoff in der zweiten Flüssigkeit gut löslich ist, wird er zum Teil von der ersten an die zweite Flüssigkeit abgegeben. Mit einem Scheidetrichter erfolgt dann die Trennung der Flüssigkeiten. Durch Wiederholung des Vorgangs kann fast der gesamte gelöste Stoff „ausgeschüttelt" werden (Abb. 1.4).

Kristallisation. Gelöste, in reinem Zustand feste Stoffe können durch Kristallisation aus der Lösung ausgeschieden werden. Zu diesem Zweck muss die Löslichkeit vermindert werden, zum Beispiel durch Abkühlung der Lösung oder durch Zusatz von einer weiteren Flüssigkeit, in welcher der gelöste Stoff schlechter löslich ist.

Destillation. Wenn die Komponenten der Lösung unterschiedliche Siedepunkte haben, so lässt sich diejenige mit dem niedrigeren Siedepunkt leichter verdampfen und abtrennen. Ist eine Komponente schwerflüchtig (z. B. in Wasser gelöstes Salz), so reicht ein Verfahrensschritt (Abdampfen des Wassers) zur vollständigen Trennung. Liegen die Siedepunkte nahe beieinander, so sind zahlreiche Trennschritte vonnöten; hierauf kommen wir im Abschnitt 14.10 (fraktionierte Destillation, S. 221) zurück.

Chromatographie (Abb. 1.5). Bringt man eine flüssige Lösung mit einem festen, darin unlöslichen, möglichst porösen Stoff in Kontakt, so bleiben an der Grenzfläche fest/flüssig die Bestandteile der Lösung in dünner Schicht an der Feststoffoberfläche haften (Adsorption). Da unterschiedliche Verbindungen unterschiedlich fest haften, kann dieser Effekt zur Trennung ausgenutzt werden. Der Feststoff wird *stationäre Phase* genannt; er kann aus Papier bestehen, meist wird aber feinteiliges Silicagel oder Aluminiumoxid verwendet. Die Lösung heißt *mobile Phase*, weil sie durch die Poren der stationären Phase durchfließen muss. Während sie das tut, bleiben die in ihr gelösten Stoffe an der stationären Phase mehr oder weniger stark haften und werden dadurch zurückgehalten (Retention); die weniger fest haftenden Stoffe werden mit der Flüssigkeit schneller mitgeschleppt. Bei richtiger Wahl der stationären und der mobilen Phase ist die Trennwirkung außerordentlich hoch, auch einander sehr ähnliche

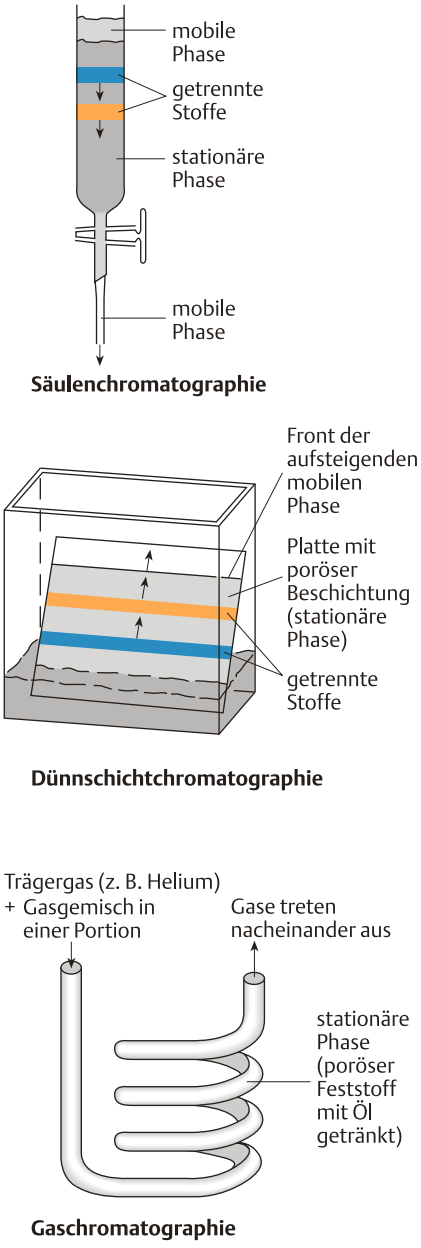


Abb. 1.5 **Einige chromatographische Trennverfahren.** Das Gemisch wird in einer Portion aufgebracht.

Stoffe lassen sich noch trennen. Die Methode eignet sich zur Trennung winziger Stoffmengen. Mit geeigneten Trägermaterialien (z. B. Ionenaustauschern) lassen sich auch Ionen trennen.

Bei der Säulenchromatographie lässt sich die Trennung erheblich beschleunigen, wenn die mobile Phase unter hohem Druck durch die Säule gepresst wird (**Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie**, HPLC = high pressure liquid chromatography). Um dem Druck standzuhalten, besteht die Säule aus einem Metallrohr von wenigen Millimeter Durchmesser. Die Methode ist für sehr kleine Stoffmengen geeignet und wird vor allem zur Identifikation von Substanzen eingesetzt. Die Laufzeit durch die Säule ist für jede Verbindung charakteristisch. Auch Gase können getrennt werden (Gaschromatographie). Zu diesem Zweck wird das zu trennende, gasförmige Gemisch mit einem indifferenten Trägergas durch die stationäre Phase geschickt. Die stationäre Phase besteht aus einem porösen Feststoff, der mit einer nichtflüchtigen Flüssigkeit getränkt ist. Die Gase lösen sich in dieser Flüssigkeit und bleiben dabei mehr oder weniger gut haften, und davon hängt es ab, wie schnell sie vom Trägergas mitgeschleppt werden.

Elektrophorese ist eine Variante der Chromatographie ionischer Verbindungen. Der Fluss der Ionen wird durch eine angelegte elektrische Spannung beeinflusst und beschleunigt. Die Elektrophorese auf Gelen aus Polyacrylnitril spielt eine wichtige Rolle bei der Trennung von Nucleinsäuren und von Proteinen in der Biochemie. Deren Wanderungsgeschwindigkeit ist umgekehrt proportional zur Molekülmasse.

1.4 Maßeinheiten

Zur wissenschaftlichen Arbeit ist ein genau definiertes System von Maßeinheiten notwendig. Gemäß einem internationalen Abkommen setzt eine „Generalkonferenz für Maß und Gewicht" die Einheiten fest und passt sie, wenn nötig, von Zeit zu Zeit neueren Erkenntnissen an. Derzeit ist das *Internationale Einheitensystem*, abgekürzt SI (für Système International d'Unités), anerkannt und in nationalen Gesetzen festgeschrieben.

Grundlage für das Internationale Einheitensystem sind sieben willkürlich festgelegte **Basiseinheiten** und zwei **supplementäre Einheiten** (Tab. 1.4). Zur Definition der Einheiten siehe Innendeckel vorne. Vielfache der Einheiten werden durch Präfixe gekennzeichnet, zum Beispiel 10^{-12} Meter = 1 Picometer (1 pm); vgl. Tab. 1.5.

Abgeleitete Einheiten ergeben sich aus den Basiseinheiten durch algebraische Kombination. Einige oft gebrauchte abgeleitete Einheiten erhalten eigene Namen (s. Innendeckel vorne).

Während im Handelsverkehr der Gebrauch von SI-Einheiten gesetzlich vorgeschrieben ist, dürfen in der Wissenschaft andere Einheiten verwendet werden; von dieser Möglichkeit soll jedoch so wenig wie möglich Gebrauch gemacht werden. Generell bleibt die Verwendung des Grades Celsius (°C) für die Temperatur, der Minute und Stunde für die Zeit, des Liters für das Volumen, des Bars für den Druck und des Grades für den ebenen Winkel erlaubt. Weil vor der Festlegung des Internationalen Einheitensystems im Jahre 1960 eine Reihe anderer Einheiten in Gebrauch war und diese mancherorts beharrlich weiterverwendet werden, muss man auch mit den alten Einheiten vertraut sein (s. Innendeckel vorne).

Die Angabe eines Messwerts mit Maßeinheit, zum Beispiel die Längenangabe 154 pm, bedeutet: 154 mal 1 Picometer. Rechnerisch ist das eine Multiplikation der Zahl mit der Maßeinheit. Wenn in Tabellen nur Zahlenwerte angegeben werden, ohne Maßeinheit, so sind die Werte durch die Maßeinheit dividiert worden. Deshalb steht dann im Tabellenkopf zum Beispiel $\frac{\text{Länge}}{\text{pm}}$ oder Länge/pm;

Tab. 1.4 Basiseinheiten und supplementäre Einheiten des Internationalen Einheitensystems.

Zu messende Größe	Einheit	Symbol
Basiseinheiten		
Länge	Meter	m
Masse	Kilogramm	kg
Zeit	Sekunde	s
Elektrischer Strom	Ampère	A
Temperatur	Kelvin	K
Stoffmenge	Mol	mol
Leuchtstärke	Candela	cd
Supplementäre Einheiten		
ebener Winkel	Radiant	rad
Raumwinkel	Steradiant	sr

Die in der Literatur in Tabellenköpfen oder Diagrammen öfters anzutreffende Schreibweise in der Art „Länge [pm]" anstelle von „Länge/pm" ist nach den SI-Normen nicht erlaubt. Im SI-System haben eckige Klammern eine eigene Bedeutung:

$[d]$ = pm

bedeutet: die gewählte Einheit für die Variable d ist Picometer.

der Schrägstrich ist als Bruchstrich zu verstehen. Statt des Bruchstrichs kann man auch das Wort „in“ verwenden, das rechnerisch die Bedeutung einer Division hat („Länge in pm“).

1.5 Genauigkeit und signifikante Stellen

Jede Messung ist mit einer gewissen Ungenauigkeit behaftet, die vom Messgerät und vom Geschick des Anwenders abhängt. Auf einer laborüblichen Oberschalenwaage kann man zum Beispiel eine Masse auf etwa 0,1 g genau ermitteln, während eine Analysenwaage eine Genauigkeit von 0,0001 g ermöglicht.

Die Genauigkeit eines Messergebnisses wird durch die Anzahl der Ziffern zum Ausdruck gebracht, mit der das Ergebnis aufgezeichnet wird. Bei einem sachgerecht angegebenen Zahlenwert sind alle aufgeführten Ziffern **signifikante Stellen**. Damit sind alle Stellen des Wertes gemeint, die mit Sicherheit bekannt sind, plus eine Stelle, die geschätzt ist.

Nehmen wir an, auf einer Oberschalenwaage sei die Masse eines Gegenstands zu 71,4 g gemessen worden. Die wahre Masse wird sicherlich nicht exakt 71,4 g betragen, sondern ein wenig mehr oder weniger. Die ersten beiden Ziffern (7 und 1) sind zuverlässig, wir können sicher sein, dass die wahre Masse über 71 g liegt. Die dritte Ziffer (die 4) ist dagegen weniger genau; sie sagt nur aus, dass die wahre Masse wahrscheinlich näher bei 71,4 g als bei 71,3 oder 71,5 g liegt. Auch wenn die genaue Masse 71,38 oder 71,43 g wäre, ist die Angabe 71,4 g mit *drei signifikanten Stellen* sachgerecht, da das Messverfahren keine genauere Angabe zulässt.

Es wäre irreführend und nicht korrekt, die Masse in diesem Fall mit 71,40 g anzugeben. Dies wäre eine Angabe mit vier signifikanten Stellen, d. h. der Wert 71,40 würde einen wahren Wert zwischen 71,39 und 71,41 g suggerieren. Das Anhängen von Nullen an einen Messwert ist also zu unterlassen. Andererseits dürfen Nullen nicht weggelassen werden, wenn sie signifikant sind. Nehmen wir an, wir haben ein Messgefäß, das eine Volumenablesung mit einer Genauigkeit von 0,0001 Liter erlaubt. Wenn wir damit zwei Liter Wasser mit dieser Genauigkeit abmessen, dann ist das Volumen mit 2,0000 L (oder auch 2000,0 mL) anzugeben, d. h. mit fünf signifikanten Stellen. Die Angabe 2 Liter oder 2,0 L wäre nicht korrekt.

Führende Nullen in einer Dezimalzahl sind nicht zu den signifikanten Stellen zu zählen. Die Längenangabe 0,03 m ist also eine Angabe mit einer signifikanten Stelle (gleichwertig zur Angabe 3 cm). Auch bei Zehnerpotenzen sind die signifikanten Stellen richtig anzugeben.

Bei Berechnungen kann das Ergebnis nie genauer sein als die ungenaueste Zahl, die in die Rechnung eingeht. Dementsprechend ist das Rechenergebnis mit so vielen signifikanten Stellen anzugeben, wie es dem ungenauesten Zahlenwert entspricht. Bei der Addition von Zahlen bedeutet das: das Ergebnis erhält so viele Dezimalstellen wie die Zahl mit der geringsten Anzahl von Dezimalstellen. Das Ergebnis einer Multiplikation oder Division wird auf die gleiche Anzahl signifikanter Stellen gerundet, wie sie die ungenaueste Zahl in der Rechnung hat.

Tab. 1.5 Präfixe zur Bezeichnung von Vielfachen der Maßeinheiten.

Präfix	Abkürzung	Faktor
exa-	E	10^{18}
peta-	P	10^{15}
tera-	T	10^{12}
giga-	G	10^{9}
mega-	M	10^{6}
kilo-	k	10^{3}
hecto-	h	10^{2}
deca-	da	10^{1}
deci-	d	10^{-1}
centi-	c	10^{-2}
milli-	m	10^{-3}
micro-	µ	10^{-6}
nano-	n	10^{-9}
pico	p	10^{-12}
femto-	f	10^{-15}
atto-	a	10^{-18}

$6{,}00 \cdot 10^2$ drei signifikante Stellen
$6{,}0 \cdot 10^2$ zwei signifikante Stellen
$6 \cdot 10^2$ eine signifikante Stelle
$0{,}6 \cdot 10^2$ eine signifikante Stelle

Beispiel 1.1

Auf wie viele signifikante Stellen sind die Rechenergebnisse anzugeben?

Addition:
$$\begin{array}{r} 161{,}032 \\ 5{,}6 \\ 32{,}4524 \\ \hline 199{,}0844 \end{array}$$

Das Ergebnis ist als 199,1 anzugeben, da die Zahl 5,6 nur eine signifikante Stelle nach dem Komma hat.

Multiplikation: $152{,}06 \cdot 0{,}24 = 36{,}4944$

Das Ergebnis ist als 36 anzugeben, da die Zahl 0,24 nur zwei signifikante Stellen hat.

Standardabweichung

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}(x_i - m)^2}$$

n = Anzahl der Messwerte
x_i = i-ter Messwert
m = Mittelwert

Messwerte werden häufig in der Art „154,27(6) pm“ angegeben. Die Zahl in der Klammer gibt die Standardabweichung der letzten Stelle an (d. h. σ = 0,06 pm)

deutsch	**englisch**
Präzision	precision
Richtigkeit	trueness
Genauigkeit	accuracy

1.6 Mittelwert und Standardabweichung

Die Zuverlässigkeit eines Messergebnisses kann verbessert und abgeschätzt werden, wenn eine Messung mehrmals wiederholt wird. Durch Bildung des **Mittelwertes** aller Messwerte erhält man einen Wert, der dem wahren Wert nahekommt. Die Streuung der einzelnen Messwerte um den Mittelwert gibt eine Vorstellung über die Präzision der Messung. Um die Streuung zahlenmäßig zu erfassen, wird mit Hilfe von Rechenverfahren aus der Wahrscheinlichkeitsrechnung die **Standardabweichung** berechnet. Haben wir einen Mittelwert m und die zugehörige Standardabweichung σ berechnet, so ist die Wahrscheinlichkeit 68,3 %, dass der wahre Wert innerhalb der Grenzen $m \pm \sigma$ liegt und 99,7 %, dass er innerhalb von $m \pm 3\sigma$ liegt. Die Mittelwertbildung führt natürlich nicht zu zuverlässigeren Messergebnissen, wenn bei der Messung systematische Fehler begangen werden (wenn z. B. Volumenmessungen bei 25 °C durchgeführt werden mit einem Gefäß, das bei 20 °C geeicht wurde). Man unterscheidet folgende Begriffe: *Präzision* (ausgedrückt durch die Standardabweichung) ist eine Aussage über zufällige Fehler; *Richtigkeit* sagt etwas über systematische Fehler aus; *Genauigkeit* bezieht sich auf zufällige und systematische Fehler (Abb. 1.6).

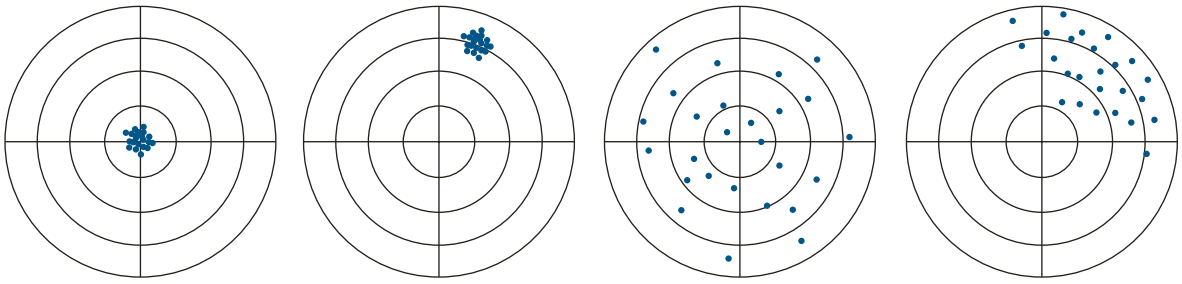


Abb. 1.6 Zuverlässigkeit von wiederholten Messergebnissen, veranschaulicht an den Einschüssen auf einer Zielscheibe.

Übungsaufgaben

(Lösungen s. S. 637)

Gemische, Stofftrennung

1.1 Welche der nachfolgend genannten Gemische sind Gemenge, Suspensionen, Emulsionen, Aerosole oder Lösungen? Welche davon sind homogen?

a. Meerwasser
b. Salze in einem Bergwerk
c. Haarspray beim Versprühen
d. Trinkfertiger Kaffee ohne Milch
e. Trinkfertiger Kaffee mit Milch
f. Bouillon
g. geschlagene Schlagsahne
h. Schmieröl mit Zusatz von (festem) Molybdändisulfid
i. Brennspiritus (Alkohol mit Vergällungsmittel und 4 % Wasser)
j. Messing (Legierung aus Kupfer und Zink)

1.2 Nennen Sie geeignete Verfahren zur Abtrennung der nachfolgend genannten Stoffe.

a. Natriumhydroxid (fest) aus Natronlauge (Lösung in Wasser)
b. Grobe und feine Schwebeteilchen aus Rauch
c. Festes Silberchlorid nach Ausfällung aus einer Lösung
d. Ein in Wasser gelöster Farbstoff, der in Benzin besser löslich ist
e. Verschiedene in Aceton lösliche Farbstoffe aus einer zermahlenen Blüte
f. Festes Eisenhydroxid aus einer Suspension. Es setzt sich nur langsam ab und verstopft die Poren von Filtern.
g. Schwefel aus einem Gemenge mit Sand. Schwefel hat einen Schmelzpunkt von 114 °C und ist in verschiedenen organischen Lösungsmitteln löslich.
h. Verschiedene Modifikationen von Schwefel, bestehend aus Molekülen S_6, S_7, S_8, S_{10}, S_{12} und S_{18}, die in einer abgeschreckten (schnell abgekühlten) Schwefel-Schmelze enthalten sind.
i. Methanol (Siedepunkt 65 °C) aus wässriger Lösung
j. Verschiedene verdampfbare Pestizide, die in Spuren Getreide anhaften und von diesem mit einem Lösungsmittel abgelöst wurden
k. Kaliumnitrat und Kochsalz, gelöst in Wasser. In 100 mL Wasser lösen sich: Kaliumnitrat 13,3 g bei 0 °C, 246 g bei 100 °C; Kochsalz 35,7 g bei 0 °C, 39,8 g bei 100 °C.

Genauigkeit

1.3 Auf wie viele signifikante Stellen sind die folgenden Werte angegeben?

a. 600
b. 606
c. 0,06
d. 15,000
e. $0{,}9741 \cdot 10^7$
f. 14441,030

1.4 Berechnen Sie die Werte und geben Sie das Ergebnis auf die richtige Menge signifikanter Stellen an.

a. 14,5 + 0,023
b. 13,265 – 2,065
c. 607,1 · 3,20
d. 0,062/327,5
e. 1,307 · 625/0,076
f. $375 \cdot 6{,}02214 \cdot 10^{23}$
g. $1{,}65 \cdot 10^9 + 6{,}72 \cdot 10^7$
h. (0,25 + 4,327) · 15,689

1.5 Bei der mehrmaligen Wägung derselben Probe wurden folgende Werte gemessen: 26,518 g, 26,526 g, 26,504 g, 26,511 g, 26,534 g. Wir groß sind der Mittelwert und die Standardabweichung?

1.6 Dieselbe Probe wie in Aufgabe 1.5 wurde auf einer anderen Waage nochmals gewogen, dabei ergaben sich: 26,499 g, 26,494 g, 26,500 g, 26,497 g. Wie groß sind Mittelwert und Standardabweichung in diesem Fall? Auf welcher Waage waren die Messungen präziser? Wie ist die Abweichung bei den Mittelwerten zu erklären? Wie groß sind Mittelwert und Standardabweichung, wenn man beide Messungen zusammen betrachtet? Welcher Wert ist wahrscheinlich am ehesten richtig?

1.7 Von Kristallen derselben Silicium-Verbindung wurden in zwei verschiedenen Laboratorien die Strukturen mit Hilfe von Messwerten der Röntgenbeugung aufgeklärt und daraus interatomare Abstände berechnet. Es ergaben sich:

Labor 1: Si—O 157,8(2) pm, Si—Cl 199,1(1) pm
Labor 2: Si—O 159,3(5) pm, Si—Cl 199,7(2) pm

In Klammern stehen die aus den Messwerten berechneten Standardabweichungen der jeweils letzten Stelle. Was lässt sich bezüglich der Genauigkeit der Ergebnisse sagen?

2

2 Einführung in die Atomtheorie

Übersicht

2.1 Die Dalton-Atomtheorie · *32*
2.2 Das Elektron · *33*
2.3 Das Proton · *34*
2.4 Das Neutron · *35*
2.5 Aufbau der Atome · *35*
2.6 Atomsymbole · *37*
2.7 Isotope · *37*
2.8 Atommassen · *38*

Übungsaufgaben · *40*

Schlüsselworte (s. Glossar)

Gesetz der Erhaltung der Masse
Gesetz der konstanten Proportionen
Gesetz der multiplen Proportionen

Atom
Atomkern
Elektron

Elementarladung
Kanalstrahlen
Kathodenstrahlen

Nucleon
Proton
Neutron

Radioaktivität
α-Strahlen
β-Strahlen
γ-Strahlen

Ordnungszahl
Massenzahl
Atommasse
Relative Atommasse
Ionen

Isotope
Massenspektrometer

Kernbindungsenergie

Zusammenfassung

Die moderne Atomtheorie geht auf die Arbeiten von John Dalton zurück und basiert auf dem *Gesetz der Erhaltung der Masse* und dem *Gesetz der konstanten Proportionen*. Dalton fügte dem das *Gesetz der multiplen Proportionen* hinzu.

Ein Atom ist das kleinste Teilchen eines Elements; durch Verknüpfung mit Atomen anderer Elemente entstehen die Verbindungen. Das Atom ist aus subatomaren Teilchen, den *Elektronen, Protonen* und *Neutronen*, aufgebaut. Das Elektron hat eine negative Ladung $-e$, das Proton eine positive Ladung $+e$. Das Neutron ist ungeladen. Proton und Neutron haben ähnliche Masse, die Masse des Elektrons ist erheblich kleiner.

Die Protonen und Neutronen befinden sich im *Atomkern*, der sich im Mittelpunkt des Atoms befindet. Der Kern ist klein im Vergleich zum Gesamtatom, in ihm ist fast die ganze Masse des Atoms vereint, und er ist positiv geladen. Die Elektronen umgeben den Kern und machen das Volumen des Atoms aus. Ein Atom hat gleich viele Protonen wie Elektronen. Durch Wegnahme von Elektronen entstehen positiv geladene *Ionen*, durch Zufügung von Elektronen entstehen negativ geladene Ionen. Die *Ordnungszahl* eines Elements entspricht der Zahl der Protonen in seinen Atomen, die Massenzahl entspricht der Zahl von Protonen und Neutronen zusammengenommen. Atome eines Elements können unterschiedlich viele Neutronen und damit unterschiedliche Massenzahlen haben, sie heißen *Isotope*. Die Atommasse wird auf eine Skala bezogen, auf der die Masse des Atoms $^{12}_{6}C$ 12 u beträgt. Als Atommasse für ein Element wird der Mittelwert der Massen seiner Isotope unter Berücksichtigung ihrer relativen natürlichen Häufigkeit angegeben.

Grundlage für die moderne Chemie ist die Theorie der Atome. Das Verständnis für den Aufbau der Atome und die Art, wie sie miteinander in Wechselwirkung treten, ist von zentraler Bedeutung in der Chemie. Dieses Kapitel gibt einen ersten Einblick in die Theorie; eine weitere Vertiefung folgt in Kapitel 6 (Elektronenstruktur der Atome, S. 72) und Kapitel 35 (Kernchemie, S. 589).

2.1 Die Dalton-Atomtheorie

Nach der altgriechischen Atomtheorie kommt man bei wiederholter Zerteilung von Materie irgendwann zu kleinsten, nicht mehr weiter teilbaren Teilchen, den Atomen. Das griechische Wort *atomos* bedeutet „unteilbar“. Die altgriechischen Theorien basierten auf rein abstrakter Überlegung, nicht auf Experimenten. Die Atomtheorie war zweitausend Jahre lang reine Spekulation. In seinem Buch *The Sceptical Chymist* (1661) akzeptierte Robert Boyle die Existenz von Atomen, ebenso wie Isaac Newton in seinen Büchern *Principia* (1687) und *Opticks* (1704). Aber erst John Dalton entwickelte in den Jahren 1803 bis 1808 eine Atomtheorie, die er von beobachteten Gesetzmäßigkeiten bei chemischen Reaktionen ableitete. Seine Theorie ist quantitativer Natur, den Atomen wurden relative Massen zugeordnet. Die Hauptpostulate der Dalton-Theorie sind:

- Elemente bestehen aus extrem kleinen Teilchen, den Atomen. Alle Atome eines Elementes sind gleich, und die Atome verschiedener Elemente sind verschieden.
- Bei chemischen Reaktionen werden Atome miteinander verbunden oder voneinander getrennt. Dabei werden nie Atome zerstört oder neu gebildet, und kein Atom eines Elements wird in das eines anderen Elements verwandelt.
- Eine chemische Verbindung resultiert aus der Verknüpfung der Atome von zwei oder mehr Elementen. Eine gegebene Verbindung enthält immer die

gleichen Atomsorten, die in einem festen Mengenverhältnis miteinander verknüpft sind.

Die Dalton-Theorie ist heute noch gültig, wenn auch sein erstes Postulat etwas modifiziert werden musste. Nach heutiger Kenntnis bestehen die Atome eines Elements aus verschiedenen Atomsorten, die sich in ihren Massen unterscheiden (Isotope; eingehendere Diskussion folgt in Abschnitten 2.7 und 2.8, S. 37). In ihren chemischen Eigenschaften sind die Atome eines Elements jedoch völlig gleich und unterscheiden sich von denen anderer Elemente. Die unterschiedliche Masse ist nur von untergeordneter Bedeutung und stört auch bei quantitativen Berechnungen nicht, da man in fast allen Fällen keine Fehler begeht, wenn man alle Atome eines Elements als gleich behandelt und mit einem Mittelwert für die Masse rechnet.

Dalton hat die quantitativen Aspekte seiner Theorie von folgenden Gesetzen über die Zusammensetzung von Verbindungen abgeleitet:

- **Gesetz der Erhaltung der Masse:** Während einer chemischen Reaktion lässt sich keine Veränderung der Gesamtmasse beobachten. Die Summe der Massen aller miteinander reagierenden Substanzen ist gleich der Masse aller Produkte. Dieses Gesetz wird durch das zweite Postulat von Dalton erklärt.
- **Gesetz der konstanten Proportionen** (J. Proust, 1799). In einer Verbindung sind stets die gleichen Elemente im gleichen Massenverhältnis enthalten. Dieses Gesetz wird durch das dritte Dalton-Postulat erklärt.

Basierend auf seiner Theorie hat Dalton ein drittes Gesetz formuliert:

- **Gesetz der multiplen Proportionen:** Wenn zwei Elemente A und B mehr als eine Verbindung miteinander eingehen, dann stehen die Massen von A, die sich mit einer bestimmten Masse von B verbinden, in einem ganzzahligen Verhältnis zueinander.
  Das Gesetz folgt aus der Anschauung, dass die Atome einer Verbindung in einem festen Zahlenverhältnis verknüpft werden. Zum Beispiel bilden Kohlenstoff und Sauerstoff zwei Verbindungen, Kohlenmonoxid (CO) und Kohlendioxid (CO_2). Im Kohlenmonoxid ist ein Kohlenstoff- mit einem Sauerstoff-Atom verbunden, im Kohlendioxid sind es ein Kohlenstoff- und zwei Sauerstoff-Atome. Wie experimentell überprüfbar ist, kommen auf 12 Gramm Kohlenstoff 16 Gramm Sauerstoff im Kohlenmonoxid und 32 Gramm Sauerstoff im Kohlendioxid; die Sauerstoffmassen in den beiden Verbindungen verhalten sich wie 1 zu 2.

Unter Chemikern ist es Mode geworden, das klare und griffige Wort *Atom* durch den diffusen Begriff „Zentrum“ zu ersetzen. Sie folgen damit der Inflation der „Zentren“ im allgemeinen Sprachgebrauch (Einkaufszentren, Kosmetikzentren, Jobzentren usw.). Danach befinden sich nicht weniger als 10^{23} „Zentren“ in einem Gramm Wasser. Ein C_{60}-Molekül hat 60 „Kohlenstoff-Zentren“; keines davon befindet sich im Zentrum des Moleküls.

Gesellschaft Deutscher Chemiker

John Dalton
* 1766 Eaglesfield/England
† 1844 Manchester

2.2 Das Elektron

Nach der altgriechischen und der Dalton-Theorie gelten die Atome als die kleinstmöglichen Bausteine der Materie. Gegen Ende des 19. Jahrhunderts zeichnete sich ab, dass die Atome selbst aus noch kleineren Teilchen aufgebaut sein müssten. Experimente mit der Elektrizität führten zu dieser Erkenntnis.

Humphry Davy entdeckte 1807 – 1808 die fünf Elemente Natrium, Kalium, Calcium, Strontium und Barium, als er bestimmte Verbindungen mit elektrischem Strom zersetzte. Als verbindende Kräfte zwischen den Elementen schloss er auf Anziehungskräfte elektrischer Natur.

Michael Faraday führte 1832 – 1833 wegweisende Experimente zur Elektrolyse durch, dem Prozess, bei dem Verbindungen durch elektrischen Strom zersetzt werden. Er entdeckte die Gesetze der Elektrolyse, die eine Beziehung zwischen zersetzter Stoffmenge und eingesetzter Strommenge herstellen (Abschnitt 22.4, S. 341). Basierend auf Faradays Arbeiten, schlug George Johnstone Stoney 1874 die Existenz von elektrischen Ladungsträgern vor, die mit Atomen assoziiert sind. 1891 gab er diesen Ladungsträgern den Namen **Elektron**.

Deutsches Museum, München

Joseph J. Thomson
* 1856 Manchester
† 1940 Cambridge

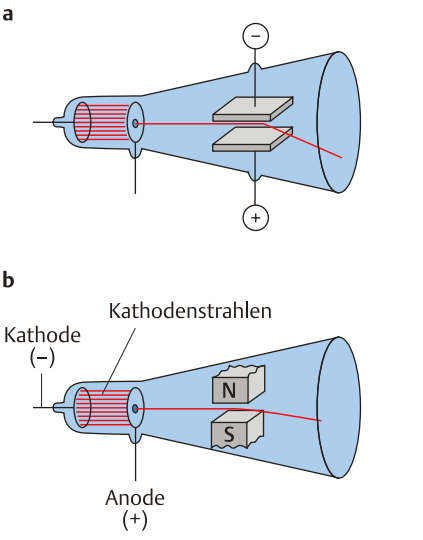


Abb. 2.1 Ablenkung eines Kathodenstrahls.
a in einem elektrischen Feld;
b in einem Magnetfeld.

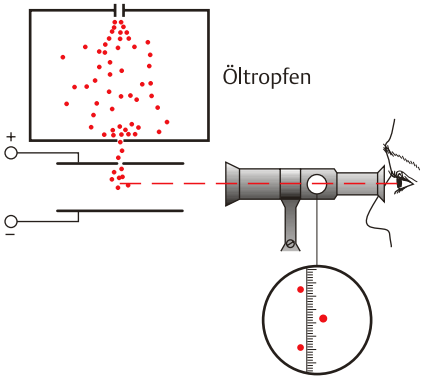


Abb. 2.2 Versuchsanordnung von Millikan zur Bestimmung der Ladung des Elektrons.

Ladung des Elektrons:
$q = -e = -1{,}6022 \cdot 10^{-19}$ C
Masse des Elektrons:
$m = 9{,}1094 \cdot 10^{-28}$ g

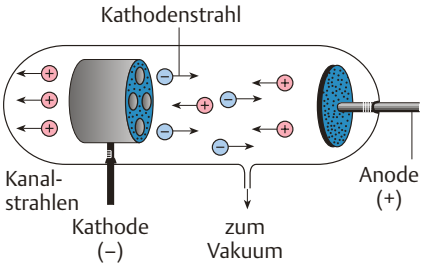


Abb. 2.3 Erzeugung von positiv geladenen Kanalstrahlen.

Bei Versuchen, elektrischen Strom durch Vakuum zu leiten, entdeckte Julius Plücker 1859 die **Kathodenstrahlen**. Zwei Elektroden befinden sich in einem evakuierten Glasrohr. Wird an sie eine Hochspannung angelegt, so geht ein Strahl von der negativen Elektrode, der Kathode, aus. Die Strahlen sind elektrisch negativ geladen, bewegen sich geradlinig und verursachen ein Leuchten, wenn sie auf die Glaswand auftreffen. In der zweiten Hälfte des neunzehnten Jahrhunderts wurde viel mit Kathodenstrahlen experimentiert. Die Strahlen wurden als schnell bewegte, negativ geladene Teilchenströme gedeutet. Für die Teilchen setzte sich Stoneys Name Elektron durch. Unabhängig von der Zusammensetzung der Kathode werden immer Elektronen gleicher Art abgestrahlt.

Wenn der Elektronenstrahl in der Kathodenstrahlröhre zwischen zwei Platten durchtritt, an denen eine elektrische Spannung anliegt, so wird der Strahl abgelenkt (Abb. 2.1). Bei gegebener Spannung hängt das Ausmaß der Ablenkung geladener Teilchen in einem elektrischen Feld von zwei Faktoren ab:

- Je höher die Ladung q der Teilchen, desto größer ist die Ablenkung.
- Je größer die Masse m der Teilchen, desto geringer ist die Ablenkung; die Ablenkung ist proportional zu $1/m$.

Das Verhältnis q/m ist demnach maßgeblich für die Größe der Ablenkung. Auch ein Magnetfeld verursacht eine Ablenkung, jedoch in einer Richtung senkrecht zum Feld (Abb. 2.1). Durch Messung der Ablenkung von Kathodenstrahlen in elektrischen und magnetischen Feldern bestimmte Joseph Thomson 1897 den Wert q/m für das Elektron:

$$q/m \text{ (Elektron)} = -1{,}7588 \cdot 10^{8} \text{ C/g}$$

2.2.1 Die Ladung des Elektrons

Die erste genaue Messung der Ladung des Elektrons wurde 1909 von Robert Millikan durchgeführt (Abb. 2.2). Er erzeugte Elektronen durch Einwirkung von Röntgenstrahlen auf Luft. Kleine Öltropfen nehmen die Elektronen auf. Die Öltropfen sinken zwischen zwei waagerecht angeordneten Platten, wobei aus der Sinkgeschwindigkeit die Masse eines Tropfens bestimmt wird. Die Platten werden an eine elektrische Spannung mit dem Pluspol an der oberen Platte angeschlossen, und die Spannung wird so eingestellt, dass der Tropfen nicht weiter sinkt und in der Schwebe gehalten wird. Aus der entsprechenden Spannung und der Masse kann die Ladung des Tropfens berechnet werden.

Ein Tropfen kann mehrere Elektronen aufnehmen; in allen Fällen ist die Ladung ein ganzes Vielfaches der Ladung des Elektrons.

Der Wert e wird die **Elementarladung** genannt. Das Elektron ist negativ geladen. Die Masse des Elektrons kann aus den Werten e/m und e berechnet werden.

2.3 Das Proton

Aus Atomen und Molekülen können Elektronen entfernt werden. Dabei bleiben positiv geladene Teilchen zurück; der Betrag der positiven Ladung entspricht der Zahl der entfernten Elektronen. Wird einem Neon-Atom (Symbol Ne) ein Elektron entrissen, so erhält man ein Ne^{+}-Teilchen, ein Ne^{+}-Ion; bei Wegnahme von zwei Elektronen entsteht ein Ne^{2+}-Ion usw. Positive Ionen dieser Art entstehen in einer Kathodenstrahlröhre, wenn sich in ihr ein Gas wie zum Beispiel Neon befindet; durch den Beschuss der Gasatome mit den Elektronen des Kathodenstrahls werden Elektronen aus den Atomen herausgeschossen. Die positiv geladenen Ionen werden zur negativ geladenen Elektrode, also zur Kathode beschleunigt. Wenn in die Kathode Löcher („Kanäle“) gebohrt sind, so

fliegen die positiven Ionen hindurch (Abb. 2.3). Die Elektronen des Kathodenstrahls fliegen in entgegengesetzter Richtung (auf die positive Elektrode, die Anode).

Die Ablenkung der Strahlen positiver Ionen (Kanalstrahlen) im elektrischen und im magnetischen Feld wurde von Wilhelm Wien (1898) und J. J. Thomson (1906) untersucht. Sie bestimmten Werte für q/m nach derselben Methode wie bei den Kathodenstrahlen, zum Beispiel:

$$q/m \text{ (Wasserstoff)} = 9{,}5791 \cdot 10^4 \text{ C/g}$$

Wenn verschiedene Gase in der Entladungsröhre eingesetzt werden, so entstehen verschiedene Arten von positiven Ionen. Das positive Ion mit der kleinsten jemals beobachteten Masse (größter q/m-Wert) entsteht bei Verwendung von Wasserstoff. Dieses kleinste positive Ion wird **Proton** genannt. Es ist Bestandteil aller Atome. Seine Ladung hat den gleichen Betrag wie die des Elektrons, jedoch mit positivem Vorzeichen. Die Masse des Protons ist 1836-mal größer als die des Elektrons.

Ladung des Protons:
$q = +e = 1{,}6022 \cdot 10^{-19}$ C
Masse des Protons:
$m = 1{,}6726 \cdot 10^{-24}$ g

2.4 Das Neutron

Da Atome elektrisch neutral sind, muss ein Atom gleich viele Elektronen wie Protonen enthalten. Die tatsächlichen Massen der Atome (ausgenommen Wasserstoff) sind größer als die Summe der Massen der darin enthaltenen Protonen und Elektronen. Zur Erklärung dieses Sachverhalts postulierte Ernest Rutherford (1920) die Existenz zusätzlicher, ungeladener Teilchen. Solche Teilchen sind wegen ihrer fehlenden Ladung schwer nachweisbar. Trotzdem wies James Chadwick 1932 die Existenz des **Neutrons** nach. Aus Messwerten von bestimmten Atomkernumwandlungsprozessen, bei denen Neutronen entstehen (s. Abschnitt 35.8.2, S. 604), konnte er die Masse des Neutrons ermitteln. Sie ist geringfügig größer als die Masse des Protons.

Masse des Neutrons:
$m = 1{,}6749 \cdot 10^{-24}$ g

Die Eigenschaften von Elektron, Proton und Neutron sind in Tab. 2.1 zusammengestellt. Neben diesen Teilchen kennt man weitere Elementarteilchen, die jedoch für das Verständnis der Chemie ohne Bedeutung sind.

Tab. 2.1 Subatomare Teilchen.

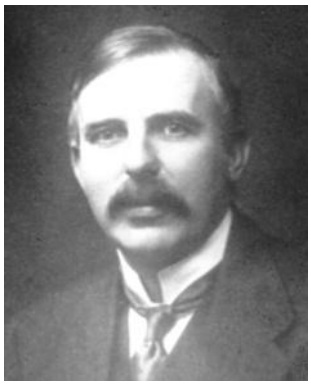
	Masse/g	Masse/u[a]	Ladung/e[b]
Elektron	$9{,}10938 \cdot 10^{-28}$	0,00054858	–1
Proton	$1{,}67262 \cdot 10^{-24}$	1,007276	+1
Neutron	$1{,}67493 \cdot 10^{-24}$	1,008665	0

[a] Eine Atommasseneinheit (u) ist $\frac{1}{12}$ der Masse des Atoms ^{12}C (s. Abschnitt 2.8, S. 38).
[b] Die Einheit der Ladung ist $e = 1{,}6021765 \cdot 10^{-19}$ Coulomb.

2.5 Aufbau der Atome

2.5.1 Natürliche Radioaktivität

Manche Atome bestehen aus instabilen Kombinationen der subatomaren Teilchen. Sie zerfallen plötzlich unter Abgabe von Strahlung und werden dabei in Atome anderer Elemente umgewandelt. Diese Erscheinung, die **Radioaktivität**, wurde 1896 von Henri Becquerel entdeckt. Rutherford konnte die drei Arten der beobachteten Strahlung erklären. Sie werden Alpha- (α-), Beta- (β-) und Gamma- (γ-)Strahlen genannt. Weitere Arten von Strahlung radioaktiver Sub-



Max-Planck-Gesellschaft

Ernest Rutherford
* 1871 Brightwater/Neuseeland
† 1937 Cambridge

stanzen sind bekannt; sie treten jedoch nicht bei natürlich vorkommenden Elementen auf.

α-Strahlen bestehen aus Teilchen mit etwa der vierfachen Masse eines Protons und mit +2 Elementarladungen. Die Teilchen sind aus zwei Protonen und zwei Neutronen aufgebaut. Sie werden aus einer radioaktiven Substanz mit Geschwindigkeiten über 10 000 km/s emittiert.

β-Strahlen bestehen aus Elektronen, die mit etwa 130 000 km/s emittiert werden.

γ-Strahlen sind elektromagnetische Strahlen ähnlich wie Röntgenstrahlen, sie sind jedoch kurzwelliger und energiereicher.

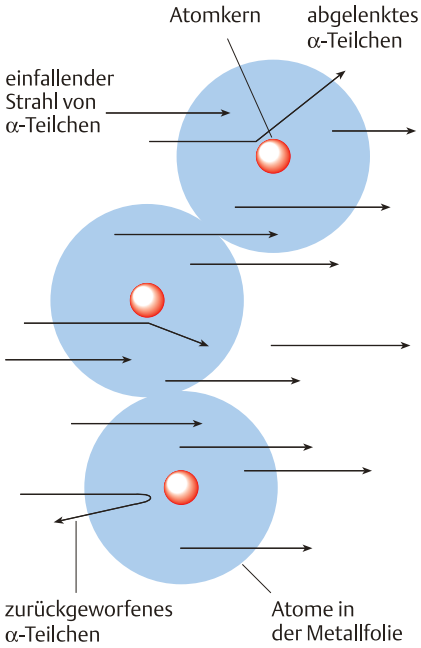


Abb. 2.4 Ablenkung und Rückstoß von α-Teilchen durch die Atomkerne einer Metallfolie in Rutherfords Experiment (die Größen von Atomhülle und Atomkern sind nicht maßstabsgetreu).

2.5.2 Das Rutherford-Atommodell

1911 berichtete Rutherford über Experimente mit Hilfe von α-Strahlen. Ein Strahl von α-Teilchen wurde auf eine 0,004 mm dicke Folie aus Gold, Silber oder Kupfer gerichtet. Die Mehrzahl der α-Teilchen flog geradlinig durch die Folie hindurch. Einige α-Teilchen wurden jedoch seitwärts abgelenkt, und manche wurden in Richtung auf die Strahlenquelle zurückgeworfen (Abb. 2.4). Diese Befunde konnten durch folgende Annahme des Aufbaus der Atome erklärt werden:

- Im Mittelpunkt des Atoms befindet sich ein **Atomkern**. Fast die gesamte Atommasse und die ganze positive Ladung ist im Atomkern vereint. Nach unseren heutigen Vorstellungen besteht der Atomkern aus Protonen und Neutronen, die zusammen die Masse des Kerns ausmachen. Die Protonen sind für die positive Ladung des Kerns verantwortlich. Trotz der gegenseitigen Abstoßung der gleichsinnig geladenen Protonen werden die Teilchen im Kern zusammengehalten. Der Zusammenhalt wird durch die **starke Kernkraft** vermittelt. Diese ist eine der fundamentalen Kraftwirkungen in der Natur; sie ist stärker als die elektrostatische Abstoßung zwischen den Protonen, hat aber nur eine sehr geringe Reichweite, d. h. sie wirkt nur, solange die Teilchen dicht beieinander sind (die Situation ist ähnlich wie bei zwei positiv geladenen Kugeln, die durch einen Klebstoff zusammengehalten werden; wird die Klebstelle auch nur ein wenig auseinandergerissen, so fliegen die Kugeln auseinander).
- **Elektronen** nehmen fast das ganze Volumen des Atoms ein. Sie befinden sich außerhalb des Atomkerns und umkreisen ihn in schneller Bewegung. Damit das Atom insgesamt elektrisch neutral ist, muss die Zahl der negativ geladenen Elektronen mit der Zahl der positiv geladenen Protonen im Kern übereinstimmen.

Durchmesser von
Atomkernen: ~1 fm = 10^{-15} m
Atomen: 100 bis 400 pm
$100 \cdot 10^{-12}$ bis $400 \cdot 10^{-12}$ m

Der Atomkern ist sehr klein, sein Durchmesser liegt in der Größenordnung von 1 fm (1 Femtometer = 10^{-15} m). Der Durchmesser des Atoms beträgt dagegen 100 bis 400 pm (1 Picometer = 10^{-12} m) und ist somit mehr als 100000-mal größer als der Atomkern. Der Großteil des Volumens eines Atoms ist demnach leerer Raum, und deshalb können die meisten α-Teilchen ungehindert durch eine Metallfolie hindurchfliegen. Die leichten Elektronen können die viel schwereren, schnell bewegten α-Teilchen nicht ablenken. Nur wenn ein (positiv geladenes) α-Teilchen nahe an einen (positiv geladenen) Atomkern kommt, wird es abgestoßen und vom geraden Weg abgelenkt. In den seltenen Fällen eines direkten Zusammenstoßes von α-Teilchen und Kern wird das α-Teilchen zurückgeworfen.

Stabile Atomkerne enthalten in der Regel etwa genauso viele bis $1\frac{1}{2}$-mal so viele Neutronen wie Protonen. Weitere Einzelheiten zum Aufbau und zur Stabilität von Atomkernen werden in Kapitel 35.1 (S. 590) behandelt.

2.6 Atomsymbole

Ein Atom wird mit zwei Zahlen identifiziert, der Ordnungszahl und der Massenzahl.

- Die **Ordnungszahl** Z ist gleich der Zahl der positiven Elementarladungen im Atomkern. Da das Proton über eine positive Elementarladung verfügt, ist die Ordnungszahl gleich der Zahl der Protonen im Kern. In einem neutralen Atom ist außerdem die Zahl der Elektronen gleich der Ordnungszahl.

Z = Anzahl der Protonen im Kern

- Die **Massenzahl** A gibt die Gesamtzahl der *Nucleonen*, d. h. der Protonen und Neutronen zusammen an. Die Massenzahl entspricht näherungsweise der Atommasse in Atommasseneinheiten u, denn Proton und Neutron haben etwa eine Masse von 1 u, und die Masse der Elektronen fällt kaum ins Gewicht (Tab. 2.1, S. 35).

$A = Z$ + Zahl der Neutronen

Ein Atom eines Elements wird durch das chemische Symbol für das Element bezeichnet, unter Voranstellung der Ordnungszahl links unten und der Massenzahl links oben.

$^{A}_{Z}$Elementsymbol

Mit $^{35}_{17}$Cl wird ein Atom des Elements Chlor bezeichnet, das über $Z = 17$ Protonen und $A = 35$ Nucleonen verfügt; die Zahl der Elektronen ist ebenfalls 17, die Zahl der Neutronen ist $A - Z = 18$.

Beispiel 2.1

Wie viele Protonen, Neutronen, Elektronen hat ein ungeladenes $^{63}_{29}$Cu-Atom?

Zahl der Protonen = Zahl der Elektronen = $Z = 29$.

Zahl der Neutronen = $A - Z = 63 - 29 = 34$

Ein *elektrisch geladenes* Teilchen, das aus einem oder mehreren Atomen besteht, nennt man **Ion**. Ein einatomiges Ion entsteht aus einem einzelnen Atom durch Aufnahme oder Abgabe von einem oder mehreren Elektronen. In Formeln wird die Ladung des Ions rechts oben am Elementsymbol bezeichnet. Die Ladung eines Ions ergibt sich aus der Summe der positiven und der negativen Ladungen der Protonen bzw. Elektronen.

Griechisch ión = wandernd

Definition

Ionenladung
= Gesamtladung der Protonen + Gesamtladung der Elektronen
= Gesamtzahl der Protonen – Gesamtzahl der Elektronen

Beispiel 2.2

Ein Schwefel-Atom, das zwei Elektronen aufgenommen hat, besitzt 18 Elektronen und 16 Protonen; seine Ladung ist –2 Elementarladungen. Die 32 – 16 = 16 Neutronen haben keinen Einfluss auf die Ladung. Das Symbol ist $^{32}_{16}S^{2-}$.

2.7 Isotope

Für die chemischen Eigenschaften eines Atoms ist seine Ordnungszahl maßgeblich, während seine Masse von untergeordneter Bedeutung ist. Alle Atome eines Elements haben die gleiche Ordnungszahl. Bei einigen Elementen kommen unterschiedliche Atome vor, die sich in ihrer Massenzahl unterscheiden. Atome gleicher Ordnungszahl, aber unterschiedlicher Massenzahl, nennt man **Isotope**. Die unterschiedliche Massenzahl ergibt sich aus einer unterschiedlichen Zahl von Neutronen. Zum Beispiel kennt man vom Chlor die Isotope $^{35}_{17}$Cl und $^{37}_{17}$Cl.

In ihren chemischen Eigenschaften lassen sich Isotope normalerweise nicht unterscheiden. Von manchen Elementen findet man in der Natur nur ein Isotop („isotopenreine" Elemente, z. B. Fluor und Natrium). Die meisten natürlichen Elemente bestehen jedoch aus Gemischen mehrerer Isotope. Aufgrund ihrer

Isotope des Chlors:
$^{35}_{17}$Cl: 17 Protonen
18 Neutronen
17 Elektronen

$^{37}_{17}$Cl: 17 Protonen
20 Neutronen
17 Elektronen

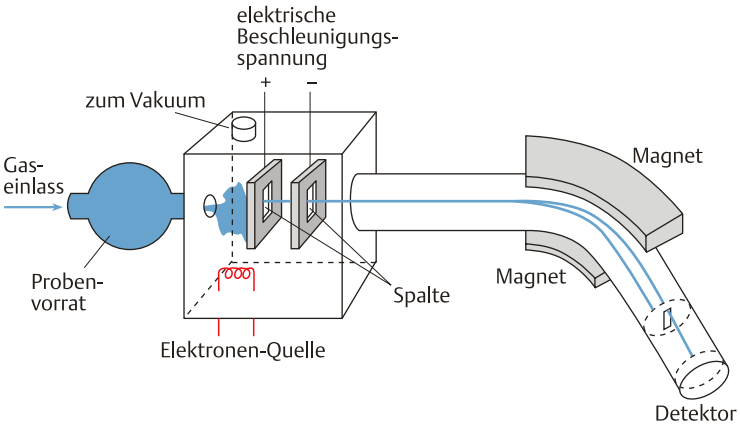


Abb. 2.5 Aufbauprinzip eines Massenspektrometers.

praktisch gleichen chemischen Eigenschaften erfahren sie in der Natur so gut wie keine Trennung.

Das **Massenspektrometer**, 1919 von Francis W. Aston entwickelt, dient zur Ermittlung, welche Isotope in einem Element vorhanden sind, welche ihre genauen Massen sind und in welchem Mengenverhältnis sie vorliegen. Der Aufbau des Instruments ist in Abb. 2.5 gezeigt. Die zu untersuchende Substanz wird verdampft und mit einem Elektronenstrahl beschossen. Dabei entstehen positive Ionen, die durch eine angelegte elektrische Spannung in Richtung eines Spalts beschleunigt werden. Nachdem die Ionen den Spalt mit hoher Geschwindigkeit durchflogen haben, müssen sie durch ein Magnetfeld. Ein Magnetfeld zwingt geladene Teilchen auf eine Kreisbahn, deren Radius vom Verhältnis Ladung zu Masse (q/m) abhängt.

Nur Ionen mit dem gleichen Wert für q/m fliegen auf der gleichen Kreisbahn und können durch einen Austrittsspalt hindurchtreten. Ionen mit anderen Werten für q/m können auf passende Flugbahnen zum Austrittsspalt geführt werden, indem die magnetische Feldstärke variiert wird. Durch passende Wahl der Feldstärke kann man jede Ionensorte getrennt den Detektor erreichen lassen. Die vom Detektor gemessene Intensität des Ionenstrahls hängt von der relativen Menge des zugehörigen Isotops in der Probe ab (Abb. 2.6)

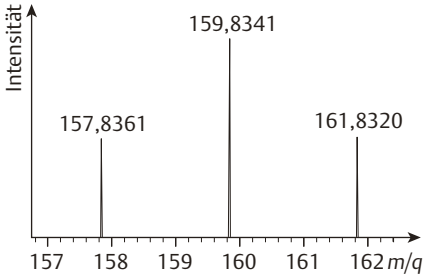


Abb. 2.6 Massenspektrum von Br_2. Brom kommt in zwei Isotopen ^{79}Br und ^{81}Br im Verhältnis 50,69 % zu 49,31 % vor. Im Massenspektrum treten daher die Signale von drei Molekülen auf: $^{79}Br—^{79}Br^+$, $^{79}Br—^{81}Br^+$, $^{81}Br—^{81}Br^+$. Das gemischte Molekül kommt doppelt so häufig vor wie die isotopenreinen Br_2-Moleküle, die Intensität im Spektrum ist gegenüber den anderen beiden Signalen verdoppelt.
Die Maßeinheit auf der Abszisse ist u/e (Atommasseneinheit pro Elementarladung).

2.8 Atommassen

Wegen ihrer geringen Masse können einzelne Atome nicht gewogen werden. Man kann jedoch die relativen Massen der Atome untereinander bestimmen. Dalton wählte Wasserstoff als Bezugselement und bestimmte die Massen anderer Atome relativ zur Masse des Wasserstoff-Atoms.

Die Masse des Wassers besteht zu 88,8 % aus Sauerstoff und zu 11,2 % aus Wasserstoff, das Massenverhältnis Sauerstoff zu Wasserstoff beträgt etwa 8 : 1. Es sind zwei Wasserstoff-Atome an ein Sauerstoff-Atom gebunden. Teilt man dem Wasserstoff die Masse 1 zu, so ergibt sich für Sauerstoff eine Masse von 16.

Die **relativen Atommassen** A_r (früher Atomgewichte genannt) spielen eine wichtige Rolle bei vielen chemischen Aufgabenstellungen. Sie beziehen sich auf eine willkürlich festgelegte Einheit. Dalton wählte Wasserstoff als Bezugselement, dem er die Masse 1 gab. Später wurden die Massen auf Sauerstoff bezogen, für den die Masse 16 festgelegt wurde. Heute bezieht man die Massen auf das Isotop $^{12}_{6}C$ des Kohlenstoffs. Die **Atommasseneinheit** (abgekürzt u im SI-Einheitensystem) ist als ein Zwölftel der Masse eines Atoms $^{12}_{6}C$ definiert. Die in Tab. 2.1 (S. 35) angegebenen Massen für Proton, Neutron, Elektron beziehen sich auf diese Einheit.

Definition

Atommasseneinheit:
$1\,u = \frac{1}{12}\, m(^{12}_{6}C\text{-Atom})$
$= 1{,}660540 \cdot 10^{-27}$ kg

Die Masse eines Atoms (ausgenommen ^{1}H) ergibt sich nicht einfach als die Summe der Massen seiner Protonen, Neutronen und Elektronen, sondern ist immer etwas kleiner. Nach Einstein lassen sich Masse und Energie ineinander umwandeln, wobei die Äquivalenz $E = m \cdot c^2$ besteht (E = Energie, c = Lichtgeschwindigkeit). Die fehlende Masse wird **Massendefekt** genannt; sie entspricht der **Bindungsenergie** des Atomkerns. Wollte man den Atomkern auseinanderreißen, müsste man die dem Massendefekt entsprechende Energie aufwenden (die Bindungsenergie der Atomkerne wird in Abschnitt 35.9 (S. 605) behandelt).

Die Masse-Energie-Äquivalenzbeziehung:
$E = m \cdot c^2$

Atommassen werden mit Hilfe eines Massenspektrometers bestimmt. Bei Elementen, die als Isotopengemische in der Natur vorkommen, können die relative Menge und die Massen der Isotope bestimmt werden. Bei natürlich vorkommenden Elementen hat das Isotopenverhältnis fast immer einen konstanten Wert. Chlor besteht zum Beispiel fast immer zu 75,77 % aus $^{35}_{17}Cl$-Atomen (Masse 34,969 u) und zu 24,23 % aus $^{37}_{17}Cl$-Atomen (Masse 36,966 u). Die mittlere Atommasse von natürlichem Chlor ergibt sich als gewichteter Mittelwert aus den Massen seiner Isotope, also unter Berücksichtigung ihrer relativen Anteile, zu 35,453 u.

Mittlere Atommasse von natürlichem Chlor:

	Anteil · Masse	
$^{35}_{17}Cl$	0,7577 · 34,969 u	= 26,496 u
$^{37}_{17}Cl$	0,2423 · 36,966 u	= 8,957 u
	mittlere Masse	= 35,453 u

Tatsächlich gibt es kein Chlor-Atom der Masse 35,453 u. Beim praktischen Gebrauch der Werte kann man jedoch fast immer so verfahren, als bestünde Chlor nur aus Atomen dieser Masse. Jede Substanzprobe besteht nämlich aus einer so großen Zahl von Atomen, dass der statistische Mittelwert fast immer erfüllt wird.

Obwohl das Kohlenstoff-Isotop $^{12}_{6}C$ zur Festlegung der Einheit der Atommassen dient, beträgt die relative Atommasse für natürlichen Kohlenstoff 12,011. Dieser besteht aus den Isotopen $^{12}_{6}C$ und $^{13}_{6}C$ im Mengenverhältnis 99,011 : 0,989.

Eine Tabelle aller Elemente unter Angabe der zugehörigen Ordnungszahlen und Atommassen findet sich im hinteren Umschlagdeckel. In der Tabelle sind die mittleren Atommassen der „besten Mittelwerte“ für „normales Material“ angegeben, im Jahr 2007 bekanntgegeben von der Internationalen Union für Reine und Angewandte Chemie (IUPAC). Als „normales Material“ gilt dabei Material, das als Quelle für ein Element und seine Verbindungen in Handel, Industrie und Wissenschaft in Betracht kommt, ohne außergewöhnliche Isotopenzusammensetzung. Dieselben Atommassen sind auch im Periodensystem der Elemente auf dem Auslegeblatt am Ende des Buches angegeben. Das Periodensystem ist nach steigender Ordnungszahl geordnet.

„Normales Material“ stammt nicht aus extraterrestrischen Quellen und wurde weder durch künstliche Isotopentrennung noch durch außergewöhnliche geologische Umstände in seiner Isotopenzusammensetzung verändert.

Dank besserer Messgenauigkeit zeigen sich nun aber auch bei „normalem Material“ kleine Abweichungen der Isotopenzusammensetzung, je nach Herkunft. Deshalb gibt die IUPAC seit dem Jahr 2009 keinen „besten Mittelwert“ mehr für die Atommassen einiger Elemente bekannt, sondern ein Intervall, zum Beispiel für Chlor [35,446; 35,457] und für Stickstoff [14,00643; 14,00728]. Intervallwerte für andere Elemente finden sich unter dem Periodensystem am Ende des Buches. Das jeweilige Intervall bezieht sich auf „normales Material“. Der beste Mittelwert ist nicht der Mittelwert der Intervallgrenzen. Für den Alltagsgebrauch ist es zweckmäßiger und genau genug, weiterhin mit besten Mittelwerten zu rechnen.

Die mittlere relative Atommasse für Stickstoff aus folgenden Quellen beträgt:

Luft	14,00675
Nitrate im Grundwasser	14,00670 bis 14,00724
Ammonium-Ionen im Meerwasser	14,00673 bis 14,00688
tierisches und pflanzliches Gewebe	14,00656 bis 14,00683

Die Atommassen werden von der IUPAC regelmäßig überprüft und neueren Erkenntnissen angepasst.

Übungsaufgaben

(Lösungen s. S. 637)

2.1 In Verbindung I sind 50,0 g Schwefel mit 50,0 g Sauerstoff verbunden; in Verbindung II sind es 50,0 g Schwefel und 75,0 g Sauerstoff. Erklären Sie an diesem Beispiel das Gesetz der multiplen Proportionen. Wie erklärt die Dalton-Theorie diesen Sachverhalt?

2.2 Zwei Isotope des Chlors kommen in der Natur vor, ^{35}Cl und ^{37}Cl. Wasserstoff reagiert mit Chlor unter Bildung von Chlorwasserstoff (HCl). Müsste dann nicht eine gegebene Menge von Wasserstoff mit unterschiedlichen Massen von Chlor reagieren, je nach Isotop? Wie kann das Gesetz der konstanten Proportionen trotzdem gültig sein?

2.3 Welches Ion der folgenden Paare wird stärker in einem elektrischen Feld abgelenkt? Warum?
a. H^+ oder Ne^+
b. Ne^+ oder Ne^{2+}

2.4 Berechnen Sie den Wert q/m für die folgenden Ionen:
a. $^{1}_{1}H^+$ mit Masse $1{,}67 \cdot 10^{-24}$ g
b. $^{4}_{2}He^+$ mit Masse $6{,}64 \cdot 10^{-24}$ g
c. $^{20}_{10}Ne^{2+}$ mit Masse $3{,}32 \cdot 10^{-23}$ g

2.5 Beim Millikan-Öltropfenversuch wurden folgende Ladungen einzelner Tropfen gemessen: $-3{,}2 \cdot 10^{-19}$ C, $-4{,}8 \cdot 10^{-19}$ C und $-8{,}0 \cdot 10^{-19}$ C.
a. Warum können die Werte verschieden sein?
b. Wie kann die Elementarladung e aus diesen Werten berechnet werden?

2.6 Rutherford benutzte verschiedene Metallfolien zur Streuung von α-Teilchen. Wurden, bei gleicher Foliendicke, die α-Teilchen im Mittel stärker durch die Gold- oder die Kupfer-Folie abgelenkt? Warum?

2.7 Der Radius eines Atomkerns beträgt $r = A^{1/3} \cdot 1{,}3 \cdot 10^{-15}$ m, wenn A die Massenzahl ist. Welchen Radius hat ein ^{27}Al-Kern? Der Atomradius eines Aluminium-Atoms beträgt etwa 143 pm; um welchen Faktor ist er größer als der Kernradius? Wenn das Atom auf einen Durchmesser von 1 km vergrößert wäre, welchen Durchmesser hätte dann der Atomkern? Wieviel Prozent des Atomvolumens entfallen auf den Kern? (Volumen einer Kugel = $4/3\ \pi r^3$).

2.8
a. Wie ist das Atom $^{75}_{33}As$ zusammengesetzt?
b. Welches Symbol hat das Atom, das aus 80 Protonen und 122 Neutronen besteht?

2.9 Ergänzen Sie die Tabelle:

Symbol	*Z*	*A*	Protonen	Neutronen	Elektronen
Cs	55	133	...	...	...
Bi	...	209	...	...	...
...	56	138	...	...	...
Sn	...	...	...	70	50
Kr	...	84	...	48	...
Sc^{3+}	...	...	...	24	...
...	8	...	...	8	10
...	7	...	...	7	10

2.10 Silber kommt als Gemisch zweier Isotope vor, $^{107}_{47}Ag$ mit Atommasse 106,906 u und $^{109}_{47}Ag$ mit Atommasse 108,905 u. Die mittlere Atommasse beträgt 107,868 u. Wie viel Prozent Anteil hat jedes Isotop?

2.11 Vanadium kommt als Gemisch zweier Isotope vor, $^{50}_{23}V$ mit Atommasse 49,9472 u und $^{51}_{23}V$ mit Atommasse 50,9440 u. Die mittlere Atommasse des Vanadiums beträgt 50,9415 u. Wie viel % Anteil hat jedes Isotop?

2.12 Ein Element besteht zu 60,10 % aus einem Isotop der Masse 68,926 u und zu 39,90 % aus einem Isotop der Masse 70,925 u. Welche mittlere Atommasse kommt dem Element zu?

2.13 Ein Element besteht zu 90,51 % aus einem Isotop der Masse 19,992 u, 0,27 % eines Isotops der Masse 20,994 u und 9,22 % eines Isotops der Masse 21,990 u. Welche mittlere Atommasse kommt dem Element zu?

3 Stöchiometrie
Teil I: Chemische Formeln

Zusammenfassung

Die Zusammensetzung einer Verbindung wird durch ihre chemische Formel zum Ausdruck gebracht. Wenn die Verbindung aus Molekülen besteht, so gibt die *Molekularformel* an, wie viele Atome jedes Elements im Molekül enthalten sind. Bei Verbindungen, die aus Ionen aufgebaut sind, gibt die Formel die relative Zahl der vorhandenen Ionen an.

Ein *Mol* eines Elements enthält die *Avogadro-Konstante* an Atomen und hat eine Masse, die dem Zahlenwert der relativen Atommasse des Elements in Gramm entspricht. Ein Mol einer Verbindung enthält die Avogadro-Konstante an Formeleinheiten; bei Molekülverbindungen ist das die Avogadro-Konstante an Molekülen. Die Masse in Gramm eines Mols einer Verbindung ergibt sich durch Addition der relativen Atommassen der beteiligten Elemente entsprechend der Formel der Verbindung.

Aus der Formel einer Verbindung kann ihre *prozentuale Zusammensetzung* (Massenanteil der Elemente in % ausgedrückt) berechnet werden. Aus der prozentualen Zusammensetzung kann die *empirische Formel* berechnet werden; das ist die Formel mit dem einfachsten Zahlenverhältnis der Atome zueinander.

Übersicht

3.1 Moleküle und Ionen · *41*
3.2 Empirische Formeln · *43*
3.3 Das Mol · *43*
3.4 Prozentuale Zusammensetzung von Verbindungen · *45*
3.5 Ermittlung chemischer Formeln · *46*

Übungsaufgaben · *47*

Schlüsselworte (s. Glossar)

Molekül
Molekülformel (Molekularformel)

Chemische Formel
Strukturformel (Konstitutionsformel)
Empirische Formel

Anion
Kation
Einatomiges Ion
Mehratomiges Ion

Mol
Avogadro-Konstante
Molare Masse (Molmasse)
Molekülmasse
Relative Formelmasse, relative Molekülmasse

Massenanteil

Die moderne Chemie begann, als Lavoisier die Bedeutung sorgfältiger Messungen bei chemischen Reaktionen erkannte, besonders in Bezug auf die Massenbilanz von Ausgangsstoffen und Produkten. Die Stöchiometrie (aus dem Griechischen *stoicheion* = Element und *metron* = messen) ist die Lehre der Mengenverhältnisse der Elemente in Verbindungen und der quantitativen Beziehungen zwischen Verbindungen oder Elementen, die an chemischen Reaktionen beteiligt sind. Die Atomtheorie der Materie ist die Grundlage dazu.

3.1 Moleküle und Ionen

Nur die Edelgase, das sind die Elemente Helium, Neon, Argon, Krypton, Xenon und Radon, kommen in der Natur als Einzelatome vor. Alle anderen Elemente kommen in größeren Einheiten vor, in denen Atome miteinander verknüpft sind. Zu diesen größeren Einheiten gehören die Moleküle und die Ionen. Sie werden in späteren Kapiteln noch eingehend behandelt (Kapitel 7, 8 und 9; S. 98, 115, 127).

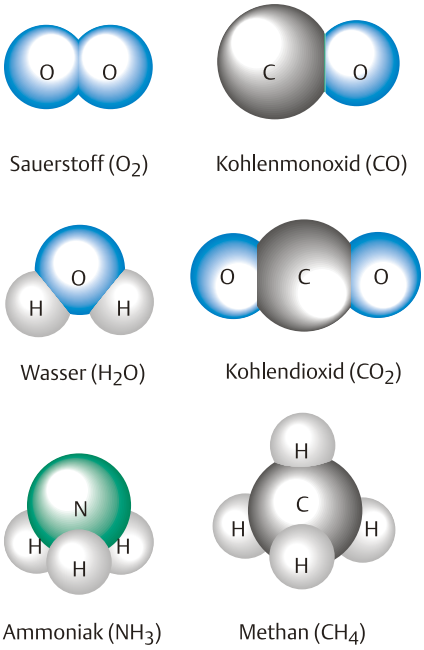
3.1.1 Moleküle

Ein Molekül ist ein Teilchen, in dem zwei oder mehr Atome fest miteinander verknüpft sind. Bei physikalischen Prozessen verhalten sich Moleküle als Einheiten. Einige Elemente und eine große Zahl von Verbindungen bestehen aus Molekülen (Abb. 3.1).

Die Zusammensetzung eines reinen Stoffs wird mit seiner **chemischen Formel** angegeben. Jedes vorhandene Element wird durch sein Elementsymbol bezeichnet, gefolgt von einer tiefgestellten Zahl zur Angabe der relativen Anzahl der Atome. Bei Verbindungen, die aus Molekülen bestehen, wird die Zahl der Atome im Molekül angegeben (Abb. 3.1). H_2O ist zum Beispiel die **Molekularformel** für Wasser.

Stöchiometrie ist ein Teilgebiet der Chemie; sie ist keine Eigenschaft von Molekülen oder Reaktionen. Deshalb: „Ammoniak hat die *Zusammensetzung* NH_3“ und nicht „Ammoniak hat die *Stöchiometrie* NH_3“.

Strukturformel für Ammoniak



Sauerstoff (O_2) Kohlenmonoxid (CO)

Wasser (H_2O) Kohlendioxid (CO_2)

Ammoniak (NH_3) Methan (CH_4)

Abb. 3.1 Modelle für einfache Moleküle.

Einige Elemente kommen als zweiatomige Moleküle vor, zum Beispiel:

H_2	N_2	O_2	Cl_2
Wasserstoff	Stickstoff	Sauerstoff	Chlor

Manche Elemente bilden größere Moleküle; Schwefel besteht zum Beispiel aus achtatomigen Molekülen S_8. Die Moleküle von Verbindungen sind aus Atomen von zwei oder mehr Elementen aufgebaut.

Die Formel für ein Molekül wie zum Beispiel NH_3 (Ammoniak) gibt nur an, aus wie vielen Atomen der einzelnen Elemente das Molekül aufgebaut ist. Um zu zeigen, welche Atome miteinander verknüpft sind, benutzt man die **Strukturformel** oder **Konstitutionsformel,** in der **Bindungsstriche** die Art der Verknüpfung anzeigen.

Die Strukturformel gibt in der Regel nicht die tatsächliche räumliche Anordnung der Atome wieder. Das Ammoniak-Molekül hat zum Beispiel einen pyramidalen Aufbau (Abb. 3.1), was die nebenstehende Strukturformel nicht zum Ausdruck bringt.

Die **relative Molekülmasse** M_r ist gleich der Summe der relativen Atommassen aller Atome des Moleküls. Das einzelne Molekül hat eine Masse in u-Einheiten, die dem Zahlenwert von M_r entspricht.

3.1.2 Ionen

Ein Ion ist ein Atom oder Molekül, das eine elektrische Ladung trägt. Man unterscheidet:

- Ein **Kation** ist positiv geladen. Der Name rührt daher, dass ein Kation von einer Kathode, d. h. dem Minuspol einer elektrischen Spannung, angezogen wird. Kationen entstehen, wenn Atome oder Moleküle Elektronen abgeben.
- Ein **Anion** ist negativ geladen. Es wird von einer Anode (= Pluspol) angezogen und ist aus einem Atom oder Molekül durch Aufnahme von Elektronen entstanden.

Einatomige Ionen bestehen aus einzelnen, geladenen Atomen. Metallische Elemente bilden in der Regel einatomige Kationen, zum Beispiel Calcium-Ionen Ca^{2+}, während Nichtmetalle einatomige Anionen bilden, zum Beispiel Cl^-. **Mehratomige Ionen,** auch Molekülionen genannt, bestehen aus mehr als einem Atom, zum Beispiel:

NH_4^+	SO_4^{2-}	OH^-
Ammonium-Ion	Sulfat-Ion	Hydroxid-Ion

Das Zeichen für die Ladung, zum Beispiel 2– beim Sulfat-Ion, bezieht sich auf die Ladung des Gesamtteilchens, unabhängig davon, neben welchem Elementsymbol es steht. Auf Ionen gehen wir im Kapitel 7 (S. 98) genauer ein.

Ionische Verbindungen sind aus Kationen und Anionen aufgebaut. Im festen Zustand bilden sie Kristalle, in denen die Ionen in einem bestimmten geordneten, geometrischen Muster angeordnet sind. Natriumchlorid (Kochsalz) ist ein Beispiel, es ist aus Natrium-Kationen Na^+ und Chlorid-Anionen Cl^- aufgebaut. Der Kristall besteht aus einer großen Anzahl solcher Ionen, die durch die elektrostatische Anziehung der gegensinnig geladenen Ionen zusammengehalten werden (Abb. 3.2).

Im Kristall kommt genau ein Na^+-Ion auf ein Cl^--Ion. Die chemische Formel NaCl beschreibt in diesem Fall kein Molekül, sondern gibt nur summarisch die Zusammensetzung an, indem das relative Zahlenverhältnis der Ionen zueinander bezeichnet wird. Bariumchlorid besteht aus Barium-Ionen Ba^{2+} und Chlorid-Ionen Cl^-. Ein Bariumchlorid-Kristall ist elektrisch neutral, auf jedes Ba^{2+}-Ion kommen zwei Cl^--Ionen; die Formel lautet $BaCl_2$.

Beispiel 3.1

Eisenoxid ist aus Eisen-Ionen Fe^{3+} und Oxid-Ionen O^{2-} aufgebaut; wie lautet seine Formel? Damit es elektrisch neutral ist, müssen zwei Fe^{3+}-Ionen auf drei O^{2-}-Ionen kommen, die Formel lautet Fe_2O_3.

3.1.3 Andere Atomaggregate

Manche Elemente und Verbindungen sind weder aus Molekülen noch aus Ionen aufgebaut. Diamant besteht zum Beispiel nur aus Kohlenstoff-Atomen, die in einem Netzwerk miteinander verknüpft sind, mit Bindungen von der gleichen Art wie in Molekülen. Ein Diamantkristall kann als ein einziges Riesenmolekül betrachtet werden; die Zahl der Atome ist nicht festgelegt, sie hängt von der Größe des Kristalls ab. Ähnliche Verhältnisse gibt es auch bei Verbindungen, zum Beispiel bei Siliciumdioxid; die Formel SiO_2 gibt, wie bei ionischen Verbindungen, nur die relative Zahl der Atome zueinander an.

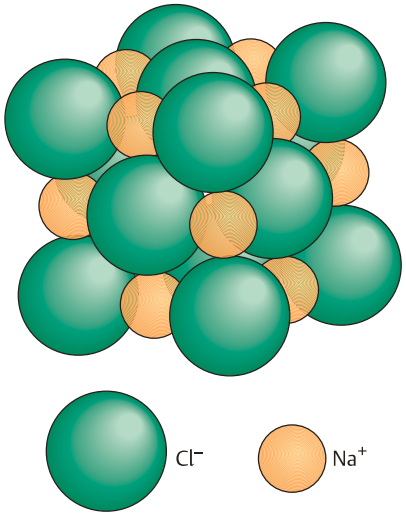
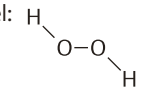


Abb. 3.2 Ausschnitt aus einem Natriumchlorid-Kristall.

3.2 Empirische Formeln

Die Molekularformel für Wasserstoffperoxid, H_2O_2, zeigt einen Molekülaufbau aus zwei Wasserstoff- und zwei Sauerstoff-Atomen an. Das Zahlenverhältnis 2 : 2 der Atome ist nicht das einfachste Zahlenverhältnis, nämlich 1 : 1. Eine **empirische Formel** gibt nur das einfachste Zahlenverhältnis an; für Wasserstoffperoxid ist die empirische Formel HO.

Wasserstoffperoxid:
Molekularformel: H_2O_2
Empirische Formel: HO
Strukturformel:



Durch eine chemische Analyse lässt sich nur die empirische Formel eines reinen Stoffes ermitteln. Um die Molekularformel zu bestimmen, sind zusätzliche Daten notwendig. Bei manchen Verbindungen sind empirische Formel und Molekularformel identisch, zum Beispiel bei H_2O, CO_2, NH_3. Für andere Verbindungen gilt das nicht; für den Stoff mit der Molekularformel N_2H_4 (Hydrazin) ist die empirische Formel NH_2; die beiden Verbindungen mit den Molekularformeln C_2H_2 (Ethin) und C_6H_6 (Benzol) haben die gleiche empirische Formel CH. Bei einfachen ionischen Verbindungen, deren Formeln wie NaCl oder $CaCl_2$ nur das Zahlenverhältnis der Ionen angeben, entspricht die Formel der empirischen Formel. Wenn Molekülionen vorhanden sind, so soll aus der Formel die Zusammensetzung des Molekülions erkennbar sein. Natriumperoxid besteht zum Beispiel aus Na^+-Ionen und Peroxid-Ionen O_2^{2-}; in diesem Fall wird nicht die empirische Formel NaO angegeben, sondern Na_2O_2.

3.3 Das Mol

Die relative Atommasse von Fluor ist 19,0, die von Wasserstoff 1,0. Wenn wir eine beliebige Zahl von Fluor-Atomen und eine gleich große Zahl von Wasserstoff-Atomen nehmen, so wird die Gesamtmasse der Fluor-Atome immer 19-mal größer sein als die der Wasserstoff-Atome. Dieses Zahlenverhältnis ist erfüllt, wenn wir 19,0 g Fluor und 1,0 g Wasserstoff nehmen, d. h. wenn wir genau so viele Gramm nehmen, wie es dem numerischen Wert der relativen Atommassen entspricht. Da das Massenverhältnis von 19 : 1 erfüllt ist, müssen von beiden Elementen gleich viele Atome vorhanden sein. Diese Aussage gilt allgemein: die Menge in Gramm eines Elements, die dem Zahlenwert der relativen Atommasse entspricht, enthält immer die gleiche Zahl von Atomen.

Die Menge in Gramm eines Elementes, die dem Zahlenwert der relativen Atommasse entspricht, enthält stets die gleiche Zahl von Atomen, nämlich N_A Atome.

Die zugehörige Zahl wird die **Avogadro-Konstante** N_A genannt. Die Avogadro-Konstante lässt sich experimentell bestimmen. Im deutschen Schrifttum wurde N_A früher die Loschmidt-Zahl genannt. Nach einer neueren Definition versteht man unter der Loschmidt-Zahl N_L die Anzahl der Teilchen in 1 cm^3 eines idealen Gases bei Normbedingungen ($N_L = 2{,}687 \cdot 10^{19}$ cm^{-3}).

Avogadro-Konstante:
$N_A = 6{,}02214 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}

Definition

1 mol = N_A Teilchen
= Stoffmenge aus so vielen Teilchen, wie die Zahl der Atome in 12 g $^{12}_{6}C$

Berechnung der molaren Masse für H_2O:

2 · (relative Atommasse von H) =
$2 \cdot A_r(H) = 2 \cdot 1{,}008 = 2{,}016$
1 · (relative Atommasse von O) =
$A_r(O) = 15{,}999$
relative Molekülmasse von H_2O =
$M_r(H_2O) = 18{,}015$
Molare Masse von H_2O =
$M(H_2O) = 18{,}015$ g/mol

Berechnung der molaren Formelmasse von $BaCl_2$:

1 mol Ba^{2+}	= 137,3 g Barium
2 mol Cl^- =	
$2 \cdot 35{,}45$ g Cl^-	= 70,9 g Chlor
1 mol $BaCl_2$	= 208,2 g $BaCl_2$

$M(BaCl_2) = 208{,}2$ g/mol

Definitionen

$n(X)$ = Stoffmenge des Stoffes mit Formel X
Maßeinheit: Mol (mol)
$m(X)$ = Masse des Stoffes mit Formel X
Maßeinheit: Gramm (g)
$M(X)$ = molare Masse des Stoffes mit Formel X
Maßeinheit: Gramm pro Mol (g/mol)

$$n(X) = \frac{m(X)}{M(X)}$$

Mol. Die Stoffmenge, die aus $N_A = 6{,}02214 \cdot 10^{23}$ Teilchen besteht, nennt man ein **Mol** (SI-Symbol: mol). Das Mol gehört zu den SI-Basiseinheiten und ist als diejenige Stoffmenge definiert, die aus genau so vielen Teilchen besteht, wie Atome in 12 g von $^{12}_{6}C$ enthalten sind. Teilchen in diesem Sinne können beliebige, als solche identifizierbare Teilchen sein, zum Beispiel Atome, Ionen, Moleküle oder Elektronen.

Molmasse. Ein Mol einer molekularen Substanz besteht aus $6{,}02214 \cdot 10^{23}$ Molekülen und hat die Masse in Gramm, deren Zahlenwert der relativen Molekülmasse entspricht. Die relative Molekülmasse M_r ergibt sich aus der Summe der relativen Atommassen aller Atome des Moleküls; sie wurde früher *Molekulargewicht* genannt. Die Masse eines Mols nennt man die molare Masse oder Molmasse.

Relative Molekülmasse. Die relative Molekülmasse für Wasser beträgt $M_r(H_2O) = 18{,}015$. In 18,015 Gramm Wasser sind somit N_A H_2O-Moleküle enthalten. Das einzelne Wasser-Molekül hat die Masse $m(H_2O) = 18{,}015$ u.

Molare Formelmasse. Werden Mengenangaben in Mol gemacht, so muss spezifiziert werden, auf welche Teilchen man sich bezieht. Ein Mol H-*Atome* enthält $6{,}022 \cdot 10^{23}$ Wasserstoff-Atome und hat eine Masse von 1,008 g; ein Mol H_2-*Moleküle* enthält $6{,}022 \cdot 10^{23}$ H_2-Moleküle und hat eine Masse von 2,016 g. Wenn, wie bei ionischen Verbindungen, keine Moleküle vorhanden sind, so bezieht man sich auf die angegebene Formel. Man spricht dann von der molaren Formelmasse.

Stoffmenge. Eine Stoffmengenangabe in Mol für einen Stoff mit der Formel X wird mit $n(X)$ bezeichnet. Die Stoffmenge $n(X)$ ergibt sich aus der Masse $m(X)$ der Probe, geteilt durch die molare Masse $M(X)$. Siehe Definitionsgleichungen in der Randspalte.

Die Zahlenwerte für Atom- und Molekülmassen bzw. für molare Massen werden mit dreierlei Einheiten angegeben:

- Die relative Atommasse A_r und die relative Molekülmasse M_r sind reine Zahlen, ohne Angabe einer Einheit. In dieser Art stehen sie in den Listen der Elemente. Die relative Atommasse ist eine Verhältniszahl, nämlich das Verhältnis der mittleren Atommasse eines Elements zu einem Zwölftel der Masse eines $^{12}_{6}C$-Atoms. Formulierung: „Natrium hat die relative Atommasse 22,98977; kurz: $A_r(Na) = 22{,}98977$. Wasser hat die relative Molekülmasse 18,015; $M_r(H_2O) = 18{,}015$."
- In Atommasseneinheiten u hat ein $^{12}_{6}C$-Atom definitionsgemäß die Masse 12 u. Die mittlere Masse eines Atoms eines Elements wird in Atommasseneinheiten u angegeben. Formulierung: „Die Masse eines Natrium-Atoms beträgt 22,98977 u. Die Masse eines Wasser-Moleküls beträgt 18,015 u".
- Ein Mol eines Elements oder einer Verbindung hat die dem Zahlenwert der relativen Atommasse bzw. Molekülmasse entsprechende Masse M in Gramm pro Mol. Formulierung: „Die molare Masse von Natrium beträgt 22,98977 g/mol; kurz: $M(Na) = 22{,}98977$ g/mol; die molare Masse von Wasser beträgt 18,015 g/mol; $M(H_2O) = 18{,}015$ g/mol".

Beispiel 3.2

Es werden 0,2500 mol Schwefelsäure benötigt. Wieviel Gramm müssen abgewogen werden? Da die angegebene Menge auf vier Stellen angegeben ist, soll das Ergebnis mit vier signifikanten Stellen angegeben werden.

$M(H_2SO_4) = 98{,}08$ g/mol
$m(H_2SO_4) = n(H_2SO_4) \cdot M(H_2SO_4) = 0{,}2500$ mol $\cdot$ 98,08 g/mol = 24,52 g

3.4 Prozentuale Zusammensetzung von Verbindungen

Der prozentuale Massenanteil der Elemente in einer Verbindung kann leicht aus der Formel berechnet werden. Die Indexzahlen in der Formel geben die Anzahl der Mole jedes Elements in einem Mol der Verbindung an. Zusammen mit den molaren Massen der Elemente kann man die entsprechende Masse jedes Elements in Gramm berechnen. Nach Division durch die Molmasse der Verbindung erhält man den **Massenanteil** w des jeweiligen Elements; Multiplikation mit 100 ergibt dann den Prozentgehalt. *%-Angaben beziehen sich, wenn nichts Gegenteiliges angegeben ist, immer auf Massenanteile.* Weil dies nicht immer beachtet wird, kann man, um Fehler zu vermeiden, anstelle einer %-Angabe die eindeutige Bezeichnung Centigramm pro Gramm (cg/g) verwenden.

Beispiel 3.3

Wie viel Prozent Eisen sind im Eisen(III)-oxid Fe_2O_3 enthalten?

Ein Mol Fe_2O_3 enthält:

$n(Fe) = 2\ mol;\ n(O) = 3\ mol$

$$\begin{aligned} m(Fe) &= n(Fe) \cdot M(Fe) = 2\ mol \cdot 55{,}8\ g/mol &&= 111{,}6\ g \\ m(O) &= n(O) \cdot M(O) = 3\ mol \cdot 16{,}0\ g/mol &&= \underline{\ 48{,}0\ g} \\ m(Fe_2O_3) & &&= 159{,}6\ g \end{aligned}$$

Massenanteil des Fe in Fe_2O_3:

$$w(Fe) = \frac{m(Fe)}{m(Fe_2O_3)} = \frac{111{,}6\ g}{159{,}6\ g} = 0{,}6993$$

Prozentgehalt des Fe in Fe_2O_3:

$w(Fe) \cdot 100\,\% = 69{,}93\,\% = 69{,}93\ cg/g$

Bei der chemischen Analyse einer Verbindung erhält man deren prozentuale Zusammensetzung. Daraus kann die empirische Formel der Verbindung bestimmt werden. Das Beispiel 3.4 illustriert den üblichen Analysenweg für eine organische Verbindung. Der Prozentgehalt eines Elements in einer Probe lässt sich ähnlich auch bestimmen, wenn bekannte Mengen von Fremdstoffen anwesend sind: siehe Beispiel 3.5.

Man beachte bei den Beispielen, dass die berechneten Werte immer auf so viele signifikante Stellen angegeben sind, wie es den vorgegebenen Werten entspricht.

Beispiel 3.4

Nicotin enthält Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff. Wenn 2,50 g Nicotin verbrannt werden, entstehen 6,78 g CO_2, 1,94 g H_2O und 0,432 g N_2. Welche prozentuale Zusammensetzung hat Nicotin?

Aller Kohlenstoff der Probe findet sich in den 6,78 g CO_2, aller Wasserstoff in den 1,94 g H_2O.

$M_r(CO_2) = 44{,}0;\ M_r(H_2O) = 18{,}0$

...

Der Kohlenstoff-Anteil im CO_2 beträgt:

$$w(C) = \frac{n(C) \cdot M_r(C)}{M_r(CO_2)} = \frac{1 \cdot 12{,}0}{44{,}0} = 0{,}273$$

Die Kohlenstoffmasse im CO_2 und damit in der Probe beträgt:

$$m(C) = w(C) \cdot m(CO_2) = 0{,}273 \cdot 6{,}78\,g = 1{,}85\,g$$

H-Anteil im H_2O:

$$w(H) = \frac{n(H) \cdot M_r(H)}{M_r(H_2O)} = \frac{2 \cdot 1{,}01}{18{,}0} = 0{,}112$$

$$m(H) = w(H) \cdot m(H_2O) = 0{,}112 \cdot 1{,}94\,g = 0{,}218\,g$$

Durch Division mit der ursprünglichen Probenmasse erhält man die Prozentgehalte der Elemente im Nicotin:

$$\frac{m(C)}{m(\text{Nicotin})} \cdot 100\,\% = \frac{1{,}85\,g}{2{,}50\,g} \cdot 100\,\% = 74{,}0\,\%\,C$$

$$\frac{m(H)}{m(\text{Nicotin})} \cdot 100\,\% = \frac{0{,}218\,g}{2{,}50\,g} \cdot 100\,\% = 8{,}7\,\%\,H$$

$$\frac{m(N)}{m(\text{Nicotin})} \cdot 100\,\% = \frac{0{,}432\,g}{2{,}50\,g} \cdot 100\,\% = 17{,}3\,\%\,N$$

$$100{,}0\,\%$$

Beispiel 3.5

Wie groß ist der Eisengehalt in einem Erz, das zu 70,0 % aus Fe_2O_3 besteht?

Zunächst wird der Massenanteil von Fe in Fe_2O_3 berechnet (vgl. Beispiel 3.3), dann werden davon 70,0 % genommen:

$$w(Fe) \cdot 70{,}0\,\% = 0{,}699 \cdot 70{,}0\,\% = 48{,}9\,\%\ Fe \text{ im Erz}$$

3.5 Ermittlung chemischer Formeln

Die Werte der chemischen Analyse einer Verbindung dienen zur Ermittlung ihrer **empirischen Formel**. Die Analyse ergibt die relativen Massenanteile der Elemente in der Verbindung. Da ein Mol eines Elements gleich viele Atome enthält wie ein Mol eines anderen Elements, ist das Verhältnis der Molzahlen zueinander das gleiche wie das Verhältnis der Atomzahlen zueinander. Die Zahl der Mole eines Elements in einer Probe lässt sich leicht aus der vorhandenen Masse dieses Elements berechnen. Das einfachste ganzzahlige Verhältnis der Zahl der Mole der verschiedenen Elemente in der Verbindung ergibt die empirische Formel.

Man geht folgendermaßen vor: Der Prozentgehalt der Elemente einer Verbindung gibt an, wie viel Gramm des jeweiligen Elements in 100 g der Probe enthalten sind. Aus dieser Gramm-Zahl wird berechnet, wie viele *Mol* des betreffenden Elements in den 100 g enthalten sind; dies geschieht durch Division durch die jeweilige Molmasse des Elements. Alle erhaltenen Molzahlen werden durch die kleinste dieser Molzahlen dividiert; wenn dabei nicht für alle Elemente ganze Zahlen erhalten werden, multipliziert man alle Zahlen mit einem ganzzahligen Faktor, der für alle Elemente eine ganze Zahl ergibt. Die erhaltenen Werte entsprechen den Indexzahlen der empirischen Formel.

Beispiel 3.6

Welche ist die empirische Formel einer Verbindung, die 43,6 % P und 56,4 % O enthält?

In 100 g der Verbindung sind 43,6 g P und 56,4 g O enthalten. In mol sind das:

$$n(\mathrm{P}) = \frac{m(\mathrm{P})}{M(\mathrm{P})} = \frac{43{,}6\ \mathrm{g}}{30{,}97\ \mathrm{g/mol}} = 1{,}41\ \mathrm{mol}$$

$$n(\mathrm{O}) = \frac{m(\mathrm{O})}{M(\mathrm{O})} = \frac{56{,}4\ \mathrm{g}}{16{,}00\ \mathrm{g/mol}} = 3{,}53\ \mathrm{mol}$$

Division beider Zahlen durch die kleinere von ihnen ergibt:

$$\frac{1{,}41}{1{,}41} = 1{,}00 \quad \text{für P}$$

$$\frac{3{,}53}{1{,}41} = 2{,}50 \quad \text{für O}$$

Durch Multiplikation mit 2 erhält man die ganzen Zahlen 2 und 5. Die empirische Formel lautet P_2O_5.

Um die **Molekularformel** zu erhalten, muss die molare Masse der Verbindung bekannt sein. Sie kann nicht durch die chemische Analyse bestimmt werden, kann aber mit anderen Methoden herausgefunden werden.

Beispiel 3.7

Die molare Masse für die Verbindung aus Beispiel 3.6 wurde experimentell zu M = 284 g/mol bestimmt. Welche ist die Molekularformel?

Durch Addition der Molmassen von P und O entsprechend der empirischen Formel P_2O_5 erhält man $M(P_2O_5)$ = 142 g/mol. Da die tatsächliche Molmasse doppelt so groß ist, müssen alle Atomzahlen verdoppelt werden. Die Molekularformel ist P_4O_{10}.

Übungsaufgaben

(Lösungen s. S. 638)

Formeln

3.1 Welche der folgenden Spezies sind Moleküle, ein- oder mehratomige Kationen oder Anionen: SO_3, SO_3^{2-}, K^+, Ca^{2+}, NH_4^+, O_2^{2-}, OH^-?

3.2 Welche Formeln haben die Verbindungen, die aus Magnesium-Ionen (Mg^{2+}) mit folgenden Ionen gebildet werden:
a. Chlorid, Cl^-
b. Sulfat, SO_4^{2-}
c. Nitrid, N^{3-}

3.3 Welche Formeln haben die Verbindungen, die aus Aluminium-Ionen (Al^{3+}) mit folgenden Ionen gebildet werden:
a. Fluorid, F^-
b. Oxid, O^{2-}
c. Phosphat, PO_4^{3-}

3.4 Welche Formeln haben die Verbindungen, die aus Sulfat-Ionen, SO_4^{2-}, mit folgenden Ionen gebildet werden:
a. Kalium-Ionen, K^+
b. Calcium-Ionen, Ca^{2+}
c. Eisen-Ionen, Fe^{3+}

3.5 Welche empirische Formel haben die Verbindungen mit folgenden Molekularformeln:
a. B_9H_{15}
b. $C_{10}H_{18}$
c. S_2F_{10}
d. I_2O_5
e. $H_4P_4O_{12}$
f. $Fe_3(CO)_{12}$
g. $P_3N_3Cl_6$

Stoffmengen

3.6 Wie viele Mol und wie viele Moleküle sind enthalten in 75,0 g von
a. H_2
b. H_2O
c. H_2SO_4
d. Cl_2
e. HCl
f. CCl_4

3.7 Wie viele Atome sind in den Proben der Aufgabe 3.6 jeweils enthalten?

3.8 Welche Masse in Gramm haben
a. $3{,}00 \cdot 10^{20}$ O_2-Moleküle
b. $3{,}00 \cdot 10^{-3}$ mol O_2

3.9 Vom Cobalt kommt nur ein natürliches Isotop vor. Welche Masse hat ein einzelnes Atom davon (vier signifikante Stellen)?

3.10 Vom Element X kommt nur ein natürliches Isotop vor. Ein Atom davon hat die Masse $2{,}107 \cdot 10^{-22}$ g. Welche relative Atommasse hat das Element X?

3.11 Das internationale Urmaß für das Kilogramm ist ein Zylinder aus einer Legierung, die zu 90,000 % aus Platin und 10,000 % aus Iridium besteht.
a. Wie viele Mol Pt und Ir enthält der Zylinder jeweils?
b. Wie viele Atome von jeder Sorte sind vorhanden?

3.12 Sterling-Silber besteht aus 92,5 % Silber und 7,5 % Kupfer. Wieviele Ag-Atome kommen auf ein Cu-Atom?

3.13
a. Welche Masse hat ein einzelnes Atom $^{12}_{6}C$?
b. Welche Masse entspricht einer Atommasseneinheit, 1,000 u?

3.14 Welche Ladung hat ein Mol Elektronen?

3.15
a. Ein Reiskorn ist durchschnittlich 7,0 mm lang. Der Abstand Sonne – Erde beträgt $1{,}5 \cdot 10^8$ km. Wenn man die Reiskörner hintereinander reihen würde, könnte man dann mit 1,0 mol Reiskörnern die Sonne erreichen?
b. Ein Reiskorn ist durchschnittlich 2,0 mm breit und 2,0 mm hoch. Europa und Asien haben zusammen eine Fläche von $54 \cdot 10^6$ km^2. Wenn man 1,0 mol Reiskörner gleichmäßig über Europa und Asien ausbreiten würde, wie hoch müsste der Reis gestapelt werden?

Prozentuale Zusammensetzung

3.16 Ordnen Sie folgende Verbindungen nach ansteigendem Schwefelgehalt: $CaSO_4$, SO_2, H_2S, $Na_2S_2O_3$.

3.17
a. Wie viel % Arsen sind in As_2S_3 enthalten?
b. Wie viel % Cer sind in Ce_2O_3 enthalten?
c. Wie viel % Sauerstoff sind in $KClO_3$ enthalten?
d. Wie viel % Chrom sind in $BaCrO_4$ enthalten?
Alle Angaben sind mit vier signifikanten Stellen zu machen.

3.18 Welche Masse Blei kann man aus 15,0 kg Bleiglanz-Erz erhalten, das 72,0 % PbS enthält?

3.19 Welche Masse Mangan kann aus 25,0 kg Pyrolusit-Erz erhalten werden, das 65,0 cg/g MnO_2 enthält?

3.20 Wie viel Gramm Phosphor und Sauerstoff werden benötigt, um 6,000 g P_4O_6 herzustellen?

3.21 Wie viel Gramm Schwefel und Chlor werden benötigt, um 5,000 g S_2Cl_2 herzustellen?

3.22 Zimtaldehyd enthält Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Bei der Verbrennung einer Probe von 6,50 g werden 19,49 g CO_2 und 3,54 g H_2O erhalten. Welche prozentuale Zusammensetzung hat Zimtaldehyd?

3.23 Bei der Verbrennung von 12,62 g Plexiglas entstehen 27,74 g CO_2 und 9,12 g H_2O. Wie viel Prozent Kohlenstoff und Wasserstoff enthält Plexiglas?

3.24 Das Mineral Hämatit besteht aus Fe_2O_3. Hämatit-Erz enthält weitere Mineralien, die „Gangart“. Wenn 5,000 kg Erz 2,7845 kg Fe enthalten, wie viel Prozent Hämatit ist im Erz enthalten?

3.25 Schwefel-Verbindungen sind unerwünschte Bestandteile mancher Öle. Der Schwefel-Gehalt kann bestimmt werden, indem aller Schwefel in Sulfat-Ionen (SO_4^{2-}) überführt wird und diese als $BaSO_4$ abgetrennt werden. Aus 6,300 g eines Öls wurden 1,063 g $BaSO_4$ erhalten. Wie viel % Schwefel enthält das Öl?

Formelbestimmung

3.26 Welche Molekülformeln haben die Verbindungen mit folgenden empirischen Formeln und relativen Molmassen?
a. SNH, 188,32
b. PF_2, 137,94
c. CH_2, 70,15
d. NO_2, 46,01
e. C_2NH_2, 120,15
f. HCO_2, 90,04

3.27 Welche empirische Formeln haben die Verbindungen mit den folgenden Zusammensetzungen?
a. 31,29 % Ca, 18,75 % C, 49,96 % O
b. 16,82 % Na, 2,95 % H, 15,82 % B, 64,40 % O
c. 73,61 % C, 12,38 % H, 14,01 % O
d. 60,00 % C, 4,48 % H, 35,52 % O
e. 63,14 % C, 5,31 % H, 31,55 % O
f. 37,50 % C, 3,15 % H, 21,87 % N, 37,47 % O

3.28 Welche Molekularformeln haben die Verbindungen mit folgenden Zusammensetzungen und relativen Molekülmassen?
a. 45,90 % C, 2,75 % H, 26,20 % O, 17,50 % S, 7,65 % N; M_r = 183,18
b. 83,9 % C, 12,0 % H, 4,1 % O; M_r = 386

3.29 Eine Verbindung, die nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff enthält, ergibt beim Verbrennen 7,922 g CO_2, 4,325 g H_2O und 0,840 g N_2.
a. Wie viel Mol C-, H- und N-Atome enthielt die Probe?
b. Welche empirische Formel hat die Verbindung?
c. Welche Masse hatte die verbrannte Probe?

3.30 Hämoglobin enthält 0,342 % Fe. Wenn ein Molekül vier Fe-Atome enthält, welches ist die Molmasse des Hämoglobins?

3.31 6,65 g des Hydrats $NiSO_4 \cdot x\,H_2O$ geben beim Erhitzen im Vakuum Wasser ab, und 3,67 g $NiSO_4$ bleiben zurück. Welchen Wert hat x?

3.32 Zur Analyse einer Verbindung, die Chrom und Chlor enthält, wird das Chlor in die Verbindung AgCl überführt. Welche empirische Formel hat das Chromchlorid, wenn aus 8,61 g davon 20,08 g AgCl erhalten werden?

3.33 Ein Element X bildet mit Stickstoff eine Verbindung NX_3. Wenn diese zu 40,21 % aus Stickstoff besteht, welche ist die relative Atommasse von X?

4 Stöchiometrie Teil II: Chemische Reaktionsgleichungen

4

Übersicht

4.1 Chemische Reaktionsgleichungen · *50*

4.2 Begrenzende Reaktanden · *53*

4.3 Ausbeute bei chemischen Reaktionen · *54*

4.4 Konzentration von Lösungen · *54*

Übungsaufgaben · *56*

Zusammenfassung

Chemische Reaktionsgleichungen geben durch die Formeln der beteiligten Substanzen an, welche Reaktanden sich zu welchen Produkten umsetzen. Die Koeffizienten vor den Formeln geben an, wie viel Mol der jeweiligen Substanz umgesetzt werden. Die Molzahlen (Stoffmengen) sind die Basis für stöchiometrische Berechnungen.

Sind die Mengen der Reaktanden vorgegeben, so ist der *begrenzende Reaktand* derjenige, von dem die kleinste stöchiometrische Menge zur Verfügung steht; von ihm hängt es ab, welche Produktmenge maximal erhalten werden kann.

Die *Ausbeute* ist die absolute Produktmenge einer chemischen Reaktion. Die *prozentuale Ausbeute* gibt den prozentualen Anteil der tatsächlich erhaltenen Produktmenge relativ zur maximal erreichbaren *theoretischen Ausbeute* an.

Bei Berechnungen für Reaktionen, die in Lösung ablaufen, spielt die Konzentration eine Rolle. Die *Stoffmengenkonzentration* ist die Stoffmenge pro Volumeneinheit; sie wird meist in mol/L angegeben.

Schlüsselworte (s. Glossar)

Chemische Reaktionsgleichung
Reaktand (Edukt, Substrat)
Produkt
Koeffizient

Begrenzender Reaktand
Ausbeute
Theoretische Ausbeute
Prozentuale Ausbeute

Konzentration
Stoffmengenkonzentration

4.1 Chemische Reaktionsgleichungen

Der Ablauf einer chemischen Reaktion wird durch eine **chemische Reaktionsgleichung** wiedergegeben, unter Verwendung der Elementsymbole und der Formeln der beteiligten Verbindungen. Die Substanzen, die miteinander in Reaktion treten, heißen **Reaktanden** oder **Edukte,** die entstehenden Substanzen heißen **Produkte.** Wenn das Interesse auf einen bestimmten Reaktanden gerichtet ist, wird er auch **Substrat** genannt (vor allem in der Biochemie). Die Reaktanden stehen auf der linken Seite der Gleichung, die Produkte auf der rechten Seite; zwischen ihnen steht ein Pfeil, der mit dem Wort *ergibt* zu lesen ist. Die Gleichung

$$2\,H_2 + O_2 \rightarrow 2\,H_2O$$

sagt aus, dass zwei Moleküle Wasserstoff (H_2) und ein Molekül Sauerstoff (O_2) miteinander reagieren, wobei zwei Moleküle Wasser (H_2O) entstehen (Abb. 4.1). Die Zahlen vor den Formeln, die *Koeffizienten*, zeigen die Zahl der beteiligten Moleküle an. Multipliziert man die Gleichung mit der Avogadro-Konstante N_A, so sind es $2N_A$ Moleküle H_2, die sich mit N_A Molekülen O_2 zu $2N_A$ Molekülen H_2O umsetzen, d. h. 2 mol H_2 und 1 mol O_2 ergeben 2 mol H_2O. Die Reaktionsgleichung sagt somit aus, welche Stoffmengen (in Mol) umgesetzt werden. Die quantitative Aussage einer Reaktionsgleichung wird immer auf Molmengen bezogen.

Um das Gesetz der Erhaltung der Masse zu erfüllen (s. S. 33), muss die Zahl der Mole jedes Elements auf beiden Seiten der Gleichung miteinander übereinstimmen. In der obigen Gleichung sind zum Beispiel 4 mol H-Atome auf der linken wie auf der rechten Seite der Gleichung angegeben. Die Gleichung ist *ausgeglichen*, wenn die Molzahlen aller beteiligten Elemente rechts und links übereinstimmen.

Um eine Gleichung korrekt zu formulieren, geht man in zwei Schritten vor:

1. Zuerst werden die Formeln aller Reaktanden, ein Pfeil und die Formeln der Produkte notiert. Ohne Kenntnis der Formeln aller Reaktanden und aller Produkte kann eine Gleichung nicht aufgestellt werden. Als Beispiel betrachten wir die Reaktion von Kohlenstoffdisulfid (CS_2) und Chlor (Cl_2), bei der Tetrachlormethan (CCl_4) und Dischwefeldichlorid (S_2Cl_2) entstehen:

$$CS_2 + Cl_2 \rightarrow CCl_4 + S_2Cl_2$$

Wenn notwendig, kann auch der Aggregatzustand der beteiligten Substanzen in Klammern hinzugesetzt werden, und zwar:

- (g) für *gasförmig*
- (l) für *flüssig* (liquidus)
- (s) für *fest* (solidus)
- (aq) für in *Wasser* (aqua) *gelöst*

2. Als zweiter Schritt ist die Gleichung auszugleichen. In unserem Beispiel stimmt die Zahl der Mole von Schwefel- und Kohlenstoff-Atomen auf beiden Seiten bereits überein (1 mol C- bzw. 2 mol S-Atome). Um die Molzahlen für die Chlor-Atome auszugleichen, müssen wir auf der linken Seite 3 mol Cl_2 einsetzen:

$$CS_2(l) + 3\,Cl_2(g) \rightarrow CCl_4(l) + S_2Cl_2(l).$$

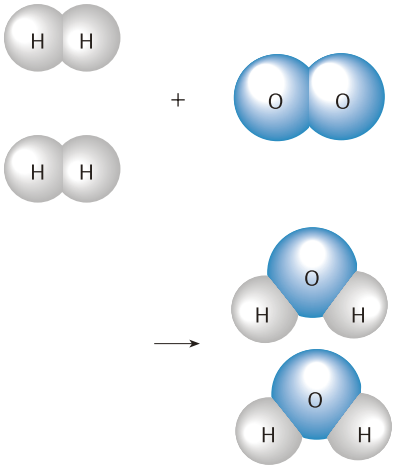


Abb. 4.1 Schematische Darstellung der Reaktion von zwei Wasserstoff-Molekülen mit einem Sauerstoff-Molekül zu zwei Wassermolekülen.

Beispiel 4.1

Aus Wasserdampf, $H_2O(g)$, und heißem Eisen, Fe(s), entstehen Wasserstoff, $H_2(g)$, und das Eisenoxid $Fe_3O_4(s)$. Wie lautet die Reaktionsgleichung?

1. Notieren der Reaktanden und Produkte:

$$Fe(s) + H_2O(g) \rightarrow Fe_3O_4(s) + H_2(g)$$

2. Ausgleich durch geeignete Wahl der Koeffizienten: Da auf der rechten Seite 3 mol Fe-Atome und 4 mol O-Atome stehen, werden die entsprechenden Zahlen auch links benötigt:

$$3\,Fe(s) + 4\,H_2O(g) \rightarrow Fe_3O_4(s) + H_2(g)$$

Nun stimmt die Zahl der Mole H-Atome noch nicht überein; Ausgleich:

$$3\,Fe(s) + 4\,H_2O(g) \rightarrow Fe_3O_4(s) + 4\,H_2(g)$$

4.1.1 Verbrennungsprozesse

Wenn eine Verbindung im Kontakt mit Luft verbrennt, so tritt Reaktion mit Sauerstoff, $O_2(g)$, ein. In der Regel entstehen dabei folgende Produkte, je nachdem ob die genannten Elemente in der Verbindung enthalten sind:

Kohlenstoff → $CO_2(g)$	Schwefel → $SO_2(g)$
Wasserstoff → $H_2O(g)$ oder $H_2O(l)$	Stickstoff → $N_2(g)$

Mit dieser Kenntnis lassen sich Reaktionsgleichungen für Verbrennungsprozesse formulieren.

Beispiel 4.2

Bei der Verbrennung von Ethan, $C_2H_6(g)$, entstehen $H_2O(g)$ und $CO_2(g)$. Wir notieren zunächst die Reaktanden und Produkte:

$$C_2H_6(g) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2O(g)$$

Weil 2 mol C- und 6 mol H-Atome links vorhanden sind, müssen rechts 2 mol CO_2 und 3 mol H_2O stehen:

$$C_2H_6(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,CO_2(g) + 3\,H_2O(g)$$

Jetzt stehen rechts 7 mol O-Atome, wir ergänzen entsprechend auf der linken Seite:

$$C_2H_6(g) + \tfrac{7}{2}\,O_2(g) \rightarrow 2\,CO_2(g) + 3\,H_2O(g)$$

Wir benötigen somit $\frac{7}{2}$ mol O_2. Wünscht man nur ganzzahlige Koeffizienten, so kann man dazu die gesamte Gleichung mit 2 multiplizieren:

$$2\,C_2H_6(g) + 7\,O_2(g) \rightarrow 4\,CO_2(g) + 6\,H_2O(g)$$

4.1.2 Umrechnung auf umgesetzte Massen

Die Reaktionsgleichung gibt Auskunft über die umgesetzten Stoffmengen in Mol. Häufig benötigt man jedoch die entsprechenden Stoffmassen in Gramm. Die Umrechnung erfolgt mit Hilfe der Molmassen der beteiligten Verbindungen.

Beispiel 4.3

Chlor kann gemäß der folgenden Reaktion hergestellt werden:

$$MnO_2(s) + 4\,HCl(aq) \rightarrow MnCl_2(aq) + Cl_2(g) + 2\,H_2O$$

Wie viel Gramm Chlorwasserstoff (HCl) werden benötigt, wenn 25,0 g Mangan(IV)-oxid (MnO_2) eingesetzt werden? Wie viel Gramm Chlor (Cl_2) werden erhalten?

Wir rechnen zunächst die Menge MnO_2 in Mol um; $M(MnO_2)$ = 86,9 g/mol.

$$n(MnO_2) = \frac{m(MnO_2)}{M(MnO_2)} = \frac{25{,}0\ \text{g}}{86{,}9\ \text{g/mol}} = 0{,}288\ \text{mol}$$

Nach der Reaktionsgleichung kommen auf 1 mol MnO_2 4 mol HCl und 1 mol Cl_2; auf 0,288 mol MnO_2 kommen daher

$$n(HCl) = 4 \cdot 0{,}288\ \text{mol} = 1{,}15\ \text{mol}$$
$$n(Cl_2) = 1 \cdot 0{,}288\ \text{mol} = 0{,}288\ \text{mol}$$

Diese Mengen sind nun wieder in Gramm umzurechnen; $M(HCl)$ = 36,5 g/mol; $M(Cl_2)$ = 70,9 g/mol.

$$m(HCl) = n(HCl) \cdot M(HCl) = 1{,}15\ \text{mol} \cdot 36{,}5\ \text{g/mol} = 42{,}0\ \text{g}$$
$$m(Cl_2) = n(Cl_2) \cdot M(Cl_2) = 0{,}288\ \text{mol} \cdot 70{,}9\ \text{g/mol} = 20{,}4\ \text{g}$$

Beispiel 4.4

Die Menge Kohlenmonoxid (CO) in einer Gasprobe kann mit Hilfe der Reaktion

$$I_2O_5(s) + 5\,CO(g) \rightarrow I_2(s) + 5\,CO_2(g)$$

bestimmt werden. Wie viel Gramm CO reagieren, wenn 0,192 g I_2 (Iod) entstehen?

$M(I_2) = 254\,g/mol$; $M(CO) = 28{,}0\,g/mol$

$$n(I_2) = \frac{m(I_2)}{M(I_2)} = \frac{0{,}192\,g}{254\,g/mol} = 0{,}756 \cdot 10^{-3}\,mol$$

Nach der Reaktionsgleichung entsteht 1 mol I_2 pro 5 mol CO, d. h.

$$n(CO) = 5{,}00 \cdot n(I_2) = 5{,}00 \cdot 0{,}756 \cdot 10^{-3}\,mol = 3{,}78 \cdot 10^{-3}\,mol$$
$$m(CO) = n(CO) \cdot M(CO) = 3{,}78 \cdot 10^{-3}\,mol \cdot 28{,}0\,g/mol = 0{,}106\,g$$

4.2 Begrenzende Reaktanden

Oft entsprechen die zur Verfügung stehenden relativen Mengen der Reaktanden nicht den Mengen, die nach der Reaktionsgleichung erforderlich sind. Wie viel Wasser kann zum Beispiel aus 2 mol Wasserstoff und 2 mol Sauerstoff gebildet werden? Nach der Reaktionsgleichung

$$2\,H_2 + O_2 \rightarrow 2\,H_2O$$

benötigen wir nur 1 mol O_2 für 2 mol H_2; 1 mol O_2 wird nicht verbraucht, weil die Reaktion zum Stillstand kommt, wenn alles H_2 verbraucht ist. Der Vorrat an H_2 bestimmt das Ende der Reaktion, d. h. Wasserstoff ist der **begrenzende Reaktand.**

Immer wenn die Mengen von zwei oder mehr Reaktanden vorgegeben sind, muss festgestellt werden, welcher von ihnen den Umsatz begrenzt. Man dividiert die zur Verfügung stehende Stoffmenge jedes Reaktanden durch den zugehörigen Koeffizienten in der Reaktionsgleichung; der kleinste Wert zeigt den begrenzenden Reaktanden an.

Beispiel 4.5

Wie viel mol Wasserstoff können theoretisch aus 4,00 mol Eisen und 5,00 mol Wasser erhalten werden?

Die Reaktionsgleichung lautet:

$$3\,Fe + 4\,H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 4\,H_2$$

Ermittlung des begrenzenden Reaktanden durch Division der zur Verfügung stehenden Stoffmengen durch die zugehörigen Koeffizienten der Reaktionsgleichung:

$$\frac{n(Fe)}{3\,mol} = \frac{4{,}00\,mol}{3\,mol} = 1{,}33 > \frac{n(H_2O)}{4\,mol} = \frac{5{,}00\,mol}{4\,mol} = 1{,}25$$

Die kleinere Zahl weist H_2O als begrenzend aus. Die tatsächlich umgesetzten Stoffmengen sind maximal 1,25-mal so groß wie die Koeffizienten der Reaktionsgleichung. Danach ist die maximal entstehende Wasserstoffmenge $n(H_2) = 1{,}25 \cdot 4\,mol = 5{,}00\,mol$. Eisen ist im Überschuss vorhanden, es werden nur $n(Fe) = 1{,}25 \cdot 3\,mol = 3{,}75\,mol$ verbraucht.

Beispiel 4.6

Wie viel Gramm Stickstofftrifluorid (NF_3) können theoretisch aus 4,00 g Ammoniak und 14,0 g Fluor erhalten werden?

Die Reaktionsgleichung lautet:

$$NH_3 + 3\,F_2 \rightarrow NF_3 + 3\,HF$$
$$M(NH_3) = 17{,}0\ \text{g/mol};\ M(F_2) = 38{,}0\ \text{g/mol};\ M(NF_3) = 71{,}0\ \text{g/mol}$$

Umrechnung der eingesetzten Massen auf Stoffmengen:

$$n(NH_3) = \frac{m(NH_3)}{M(NH_3)} = \frac{4{,}00\ \text{g}}{17{,}0\ \text{g/mol}} = 0{,}235\ \text{mol}$$

$$n(F_2) = \frac{m(F_2)}{M(F_2)} = \frac{14{,}0\ \text{g}}{38{,}0\ \text{g/mol}} = 0{,}368\ \text{mol}$$

Bestimmung des begrenzenden Reaktanden:

$$\frac{n(NH_3)}{1\ \text{mol}} = \frac{0{,}235\ \text{mol}}{1\ \text{mol}} = 0{,}235 > \frac{n(F_2)}{3\ \text{mol}} = \frac{0{,}368\ \text{mol}}{3\ \text{mol}} = 0{,}123$$

Die Fluor-Menge wirkt somit begrenzend. Die maximal umsetzbaren Stoffmengen sind 0,123-mal die Koeffizienten der Reaktionsgleichung. Es lässt sich somit folgende Höchstmenge an NF_3 erhalten:

$$n(NF_3) = 0{,}123 \cdot 1\ \text{mol} = 0{,}123\ \text{mol}$$
$$m(NF_3) = n(NF_3) \cdot M(NF_3) = 0{,}123\ \text{mol} \cdot 71{,}0\ \text{g/mol} = 8{,}72\ \text{g}$$

4.3 Ausbeute bei chemischen Reaktionen

Häufig wird bei einer chemischen Reaktion eine geringere Produktmenge erhalten als theoretisch möglich. Dafür gibt es mehrere mögliche Ursachen: es kann Nebenreaktionen geben, die zu unerwünschten Produkten führen; möglicherweise reagieren die Reaktanden nur zum Teil; ein Produkt kann eine Folgereaktion eingehen und wieder verbraucht werden. Die (absolute oder tatsächliche) **Ausbeute** ist die tatsächlich erhaltene Produktmenge. Die **theoretische Ausbeute** ist die nach der Reaktionsgleichung und den eingesetzten Stoffmengen maximal erzielbare Ausbeute. Die **prozentuale Ausbeute** gibt das Verhältnis der tatsächlichen Ausbeute zu theoretischer Ausbeute in Prozent an.

Definition

Prozentuale Ausbeute =

$$\frac{\text{tatsächliche Ausbeute}}{\text{theoretische Ausbeute}} \cdot 100\,\%$$

Beispiel 4.7

Wie groß ist die prozentuale Ausbeute, wenn die Ausbeute an Stickstofftrifluorid aus Beispiel 4.6 nur 4,80 g NF_3 beträgt?

$$\frac{m_{\text{tats.}}(NF_3)}{m_{\text{theor.}}(NF_3)} \cdot 100\,\% = \frac{4{,}80\ \text{g}}{8{,}72\ \text{g}} \cdot 100\,\% = 55{,}0\,\%$$

4.4 Konzentration von Lösungen

Viele chemische Reaktionen werden in Lösung durchgeführt. Bei den zugehörigen stöchiometrischen Berechnungen spielen die Volumina der Lösungen und deren Konzentrationen eine Rolle. Unter der **Konzentration** einer Lösung versteht man die Menge eines gelösten Stoffes pro *Volumen* der *Lösung*. Konzentrationen können in verschiedenen Maßeinheiten angegeben werden, wir kommen im Einzelnen darauf in Abschnitt 14.6 (S. 213) zurück. Von besonderer Bedeutung ist die Angabe als **Stoffmengenkonzentration** *c*, früher *Molarität* genannt. Die Stoffmengenkonzentration bezeichnet die gelöste Stoffmenge pro

Volumeneinheit der Lösung; sie wird in der Regel in Mol pro Liter (mol/L) angegeben.

Definition

Stoffmengenkonzentration $= c = \frac{n}{V}$
n = gelöste Stoffmenge
V = Volumen der Lösung

Beispiel 4.8

Wie viel Gramm Natriumhydroxid (NaOH) werden benötigt, um 0,450 L einer Natronlauge mit c(NaOH) = 0,300 mol/L herzustellen?

M(NaOH) = 40,0 g/mol

$$c(\text{NaOH}) = \frac{n(\text{NaOH})}{V} = \frac{n(\text{NaOH})}{0{,}450\,\text{L}} = 0{,}300\,\text{mol/L}$$

$$n(\text{NaOH}) = 0{,}300\,\text{mol/L} \cdot 0{,}450\,\text{L} = 0{,}135\,\text{mol}$$

$$m(\text{NaOH}) = n(\text{NaOH}) \cdot M(\text{NaOH}) = 0{,}135\,\text{mol} \cdot 40{,}0\,\text{g/mol} = 5{,}40\,\text{g}$$

Die Konzentrationsangabe bezieht sich auf einen Liter *Lösung* und nicht auf einen Liter *Lösungsmittel*. Zur Herstellung einer Lösung einer Substanz mit c = 2,0 mol/L werden 2,0 mol in einen Messkolben (Abb. 4.2) gegeben, dann wird die Substanz mit etwas Lösungsmittel in Lösung gebracht, und schließlich wird der Messkolben mit weiterem Lösungsmittel bis zur Eichmarke aufgefüllt. In der älteren Literatur wurde eine Lösung mit c = 2,0 mol/L 2-molar genannt, abgekürzt 2m oder 2M.

Oft hat man verdünnte Lösungen aus konzentrierteren Lösungen herzustellen. Die Stoffmengenkonzentrationen von einigen gebräuchlichen, konzentrierten Reagenzien sind in Tab. 4.1 aufgeführt. Mit ihnen lässt sich berechnen, in welchem Verhältnis Reagenz und Wasser zu vermischen sind, um eine gewünschte Konzentration zu erreichen. Die Stoffmenge n eines gelösten Stoffes in einer Lösung der Konzentration c_1 und dem Volumen V_1 ist:

$$n = c_1 \cdot V_1$$

Wird die Lösung verdünnt, so vergrößert sich ihr Volumen auf den neuen Wert V_2, die darin gelöste Stoffmenge n bleibt jedoch unverändert. Die neue Konzentration c_2 beträgt:

$$c_2 = \frac{n}{V_2} = \frac{c_1 \cdot V_1}{V_2}.$$

Tab. 4.1 Zusammensetzung von einigen konzentrierten Reagenzien.

Reagenz	Formel	M_r	w/(cg · g^{-1})	c/(mol · L^{-1})
Essigsäure	$H_3C{-}COOH$	60,05	100	17,5
Salzsäure	HCl	36,46	37	12,0
Salpetersäure	HNO_3	63,01	70	15,8
Phosphorsäure	H_3PO_4	98,00	85	14,7
Schwefelsäure	H_2SO_4	98,07	96	18,0
Ammoniak	NH_3	17,03	28	14,8

Veraltete Konzentrationsangaben der Art 2M statt c = 2 mol/L oder 0,376 mM statt c = 0,376 mmol/L findet man auch in der neueren Literatur noch oft, ebenso die veraltete Bezeichnung Molarität anstelle von Stoffmengenkonzentration. Anstatt Stoffmengenkonzentration darf man kurz Konzentration sagen, wenn durch eine angegebene Maßeinheit eindeutig ist, dass eine Stoffmengenkonzentration gemeint ist.

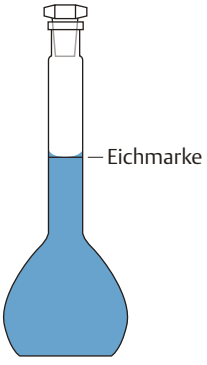


Abb. 4.2 Messkolben.

Beispiel 4.9

Welches Volumen einer Lösung mit $c_1(HCl)$ = 12,0 mol/L wird benötigt, um 500 mL einer Lösung mit $c_2(HCl)$ = 3,00 mol/L herzustellen?

In der Beziehung $c_1V_1 = c_2V_2$ ist V_1 gefragt:

$$V_1 = \frac{c_2 \cdot V_2}{c_1} = \frac{3{,}00\ \text{mol/L} \cdot 0{,}500\ \text{L}}{12{,}0\ \text{mol/L}} = 0{,}125\ \text{L} = 125\ \text{mL}$$

Um die benötigten Volumina von Lösungen bei chemischen Reaktionen zu berechnen, muss man ebenfalls die jeweils darin enthaltene Stoffmenge berechnen und in Beziehung zur chemischen Reaktionsgleichung setzen.

Beispiel 4.10

Welches Volumen einer Lösung mit c(NaOH) = 0,750 mol/L wird benötigt, um es mit 50,0 mL Schwefelsäure mit $c(H_2SO_4)$ = 0,150 mol/L gemäß folgender Gleichung umzusetzen?

$$H_2SO_4(aq) + 2\,NaOH(aq) \rightarrow Na_2SO_4(aq) + 2\,H_2O$$

Wir berechnen zuerst die Stoffmenge $n(H_2SO_4)$ in den 50,0 mL:

$$n(H_2SO_4) = c(H_2SO_4) \cdot V(H_2SO_4) = 0{,}150\ \text{mmol/mL} \cdot 50{,}0\ \text{mL} = 7{,}50\ \text{mmol}$$

Nach der Reaktionsgleichung werden für jedes Mol H_2SO_4 zwei Mol NaOH benötigt:

$$n(NaOH) = 2 \cdot n(H_2SO_4) = 2 \cdot 7{,}50\ \text{mmol} = 15{,}0\ \text{mmol}$$

Das zugehörige Volumen der NaOH-Lösung ist:

$$V(NaOH) = \frac{n(NaOH)}{c(NaOH)} = \frac{15{,}0\ \text{mmol}}{0{,}750\ \text{mmol/mL}} = 20{,}0\ \text{mL}$$

Wie in diesem Beispiel gezeigt, ist es oft praktisch, mit Stoffmengenkonzentrationen in mmol/mL zu rechnen. 1 mmol/mL = 1 mol/L.

Übungsaufgaben

(Lösungen s. S. 638)

Reaktionsgleichungen, Stoffumsätze

4.1 Gleichen Sie folgende Gleichungen aus:

a. $Al + HCl \rightarrow AlCl_3 + H_2$
b. $Cu_2S + Cu_2O \rightarrow Cu + SO_2$
c. $WC + O_2 \rightarrow WO_3 + CO_2$
d. $Al_4C_3 + H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + CH_4$
e. $TiCl_4 + H_2O \rightarrow TiO_2 + HCl$
f. $NH_3 + O_2 \rightarrow N_2 + H_2O$
g. $Ba_3N_2 + H_2O \rightarrow Ba(OH)_2 + NH_3$
h. $B_2O_3 + C + Cl_2 \rightarrow BCl_3 + CO$

4.2 Formulieren Sie die Gleichungen für die Verbrennung von:

a. Cyclohexan (C_6H_{12})
b. Toluol (C_7H_8)
c. Octan (C_8H_{18})
d. Propan (C_3H_8)
e. Thiophen (C_4H_4S)
f. Pyridin (C_5H_5N)
g. Anilin (C_6H_7N)
h. Thiazol (C_3H_3NS)

4.3 Beim Erhitzen zersetzt sich Natriumazid, $NaN_3(s)$, zu Na(l) und $N_2(g)$; man kann so reines Stickstoffgas herstellen.

a. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung.
b. Wie viel Mol NaN_3 werden zur Herstellung von 1,00 mol N_2 benötigt?
c. Welche Masse N_2 entsteht bei der Zersetzung von 2,50 g NaN_3?
d. Welche Masse Na entsteht, wenn 1,75 g N_2 gebildet werden?

4.4 Wie viel Gramm Natriumamid ($NaNH_2$) und Distickstoffoxid (N_2O) werden benötigt, um 50,0 g Natriumazid (NaN_3) herzustellen bei Annahme eines vollständigen Stoffumsatzes gemäß

$$2\,NaNH_2 + N_2O \rightarrow NaN_3 + NaOH + NH_3?$$

4.5 Bei der Umsetzung von $P_4O_{10}(s)$ mit $PCl_5(s)$ entsteht $POCl_3(l)$ als einziges Produkt.
a. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung.
b. Wie viel Mol $POCl_3$ lassen sich aus 1,00 mol PCl_5 erhalten?
c. Welche Masse PCl_5 braucht man, um 12,0 g $POCl_3$ herzustellen?
d. Welche Masse P_4O_{10} braucht man zur Umsetzung mit 7,50 g PCl_5?

4.6 Wie viel Gramm Iodwasserstoff (HI) entstehen aus 5,00 g PI_3 bei der vollständigen Umsetzung gemäß

$PI_3 + 3\,H_2O \rightarrow 3\,HI + H_3PO_3$?

4.7 Wie viel Gramm des fett gedruckten Produkts können maximal bei der Umsetzung folgender Mengen erhalten werden?
a. $CS_2 + 2\,NH_3 \rightarrow \mathbf{NH_4NCS} + H_2S$
   9,00 g 3,00 g
b. $2\,F_2 + 2\,NaOH \rightarrow \mathbf{OF_2} + 2\,NaF + H_2O$
   2,50 g 2,50 g
c. $3\,SCl_2 + 4\,NaF \rightarrow \mathbf{SF_4} + S_2Cl_2 + 4\,NaCl$
   6,00 g 3,50 g
d. $3\,NaBH_4 + 4\,BF_3 \rightarrow 3\,NaBF_4 + 2\,\mathbf{B_2H_6}$
   2,650 g 4,560 g

4.8 Berechnen Sie die prozentuale Ausbeute des fett gedruckten Produkts. Der Reaktand ohne Mengenangabe ist im Überschuss vorhanden.
a. $3\,LiBH_4 + 3\,NH_4Cl \rightarrow \mathbf{B_3N_3H_6} + 9\,H_2 + 3\,LiCl$
   5,00 g 2,16 g
b. $Ca_3P_2(s) + 6\,H_2O(l) \rightarrow 2\,\mathbf{PH_3}(g) + 3\,Ca(OH)_2(aq)$
   6,00 g 1,40 g

4.9 7,69 g eines Gemisches von Calciumcarbid (CaC_2) und Calciumoxid (CaO) reagieren mit Wasser gemäß

$CaC_2(s) + 2\,H_2O(l) \rightarrow Ca(OH)_2(aq) + C_2H_2(g)$
$CaO(s) + H_2O(l) \rightarrow Ca(OH)_2(aq)$

Nehmen Sie vollständigen Stoffumsatz an. Wie viel Prozent des Gemisches bestehen aus CaC_2, wenn 2,34 g C_2H_2 (Ethin) erhalten werden?

4.10 10,00 g eines Gemisches von Calciumcarbonat, $CaCO_3(s)$, und Calciumsulfat, $CaSO_4(s)$, werden zu einem Überschuss von Salzsäure, HCl(aq), gegeben. Nur das $CaCO_3$ reagiert, und zwar vollständig:

$CaCO_3(s) + 2\,HCl(aq) \rightarrow CaCl_2(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$

Wie viel Prozent $CaCO_3$ enthielt das Gemisch, wenn 1,50 g CO_2 entstehen?

4.11 Ein Gemisch von Ethan (C_2H_6) und Propan (C_3H_8) wird mit Sauerstoff vollständig verbrannt unter Bildung von 12,50 g CO_2 und 7,20 g H_2O. Wie viel Prozent Ethan enthält das Gemisch?

Konzentrationen

4.12 Welche Stoffmengenkonzentration haben folgende Lösungen?
a. 4,00 g NaOH in 250 mL Lösung
b. 13,0 g NaCl in 1,50 L Lösung
c. 10,0 g $AgNO_3$ in 350 mL Lösung
d. 94,5 g HNO_3 in 250 mL Lösung
e. 6,500 g $KMnO_4$ in 2,000 L Lösung

4.13 Wie viel Mol Substanz sind in folgenden Lösungen enthalten?
a. 1,20 L mit $c(Ba(OH)_2)$ = 0,0500 mol/L
b. 25,0 mL mit $c(H_2SO_4)$ = 6,00 mol/L
c. 0,250 L mit c(NaCl) = 0,100 mol/L

4.14 Welche Masse ist einzuwiegen, um folgende Lösungen herzustellen?
a. 500,0 mL mit $c(KMnO_4)$ = 0,02000 mol/L
b. 2,000 L mit c(KOH) = 1,500 mol/L
c. 25,00 mL mit $c(BaCl_2)$ = 0,2000 mol/L

4.15 Wie viel Milliliter der konzentrierten Lösung (vgl. Tab. 4.1, S. 55) muss man verdünnen, um folgende Lösungen zu erhalten?
a. 0,250 L mit $c(CH_3CO_2H)$ = 3,50 mol/L
b. 1,50 L mit $c(HNO_3)$ = 0,500 mol/L
c. 75,0 mL mit $c(H_2SO_4)$ = 0,600 mol/L

4.16 Wie viel Milliliter einer Lösung mit c(KOH) = 0,250 mol/L reagieren mit 15,0 mL einer Lösung mit $c(H_2SO_4)$ = 0,350 mol/L gemäß der Gleichung

$2\,KOH(aq) + H_2SO_4(aq) \rightarrow K_2SO_4(aq) + 2\,H_2O(l)$?

4.17 Welche Stoffmengenkonzentration hat eine Lösung von Oxalsäure ($H_2C_2O_4$), wenn 25,0 mL davon mit 37,5 mL Natronlauge mit c(NaOH) = 0,220 mol/L reagieren?

Reaktionsgleichung:
$H_2C_2O_4(aq) + 2\,NaOH(aq) \rightarrow Na_2C_2O_4(aq) + 2\,H_2O(l)$

4.18 Welche Stoffmengenkonzentration hat eine Lösung von Natriumchromat (Na_2CrO_4), wenn 25,60 mL davon zur vollständigen Umsetzung mit 43,01 mL einer Silbernitrat-Lösung mit $c(AgNO_3)$ = 0,1500 mol/L benötigt werden?

Reaktionsgleichung:
$2\,AgNO_3(aq) + Na_2CrO_4(aq) \rightarrow Ag_2CrO_4(s) + 2\,NaNO_3(aq)$

4.19 Wenn Phosphorsäure, $H_3PO_4(aq)$, zu 125 mL einer Lösung von Bariumchlorid, $BaCl_2(aq)$, gegeben wird, scheiden sich 3,26 g $Ba_3(PO_4)_2(s)$ aus. Welche Stoffmengenkonzentration hat die $BaCl_2$-Lösung?

4.20 Welches Volumen einer Lösung $c(Na_2S_2O_3)$ = 0,3625 mol/L wird zur Umsetzung mit 1,256 g I_2 benötigt? Reaktionsgleichung:

$2\,Na_2S_2O_3(aq) + I_2(s) \rightarrow 2\,NaI(aq) + Na_2S_4O_6(aq)$

4.21 Wenn Eisen-Pulver zu einer Silbersalz-Lösung gegeben wird, geht das Eisen in Lösung, und Silber scheidet sich aus:

$Fe(s) + 2\,Ag^+(aq) \rightarrow Fe^{2+}(aq) + 2\,Ag(s)$

Welche Masse Fe(s) benötigt man, um alles Silber aus 2,00 L einer Lösung mit $c(Ag^+)$ = 0,650 mol/L auszuscheiden?

4.22 Fester Schwefel löst sich in einer heißen Lösung von Sulfit-Ionen, SO_3^{2-}, unter Bildung von Thiosulfat, $S_2O_3^{2-}$:

$SO_3^{2-}(aq) + S(s) \rightarrow S_2O_3^{2-}(aq)$

Welche Masse S(s) löst sich in 150,0 mL einer Sulfit-Lösung mit $c(SO_3^{2-})$ = 0,2500 mol/L?

4.23 2,50 g eines Gemisches von Natriumchlorid, NaCl(s), und Natriumnitrat, $NaNO_3(s)$, werden in Wasser gelöst. Zur vollständigen Umsetzung nach

$NaCl(aq) + AgNO_3(aq) \rightarrow AgCl(s) + NaNO_3(aq)$

werden 30,0 mL einer Silbernitrat-Lösung mit $c(AgNO_3)$ = 0,600 mol/L benötigt. Wie viel Prozent Massenanteil NaCl enthielt das Gemisch?

5 Energieumsatz bei chemischen Reaktionen

Zusammenfassung

Bei chemischen Prozessen wird Energie aufgenommen oder abgegeben. Die *Thermochemie* befasst sich mit den Energiebeträgen, die als Wärme umgesetzt werden.

Die *Wärmekapazität* eines Körpers ist die benötigte Wärmemenge, um den Körper um 1 °C zu erwärmen. Der *Wärmeumsatz* einer chemischen Reaktion wird mit Hilfe eines *Kalorimeters* bestimmt. Dabei wird aus der Temperaturänderung des Kalorimeters und seines Inhalts sowie aus deren Wärmekapazitäten die umgesetzte Wärmemenge berechnet.

In jedem Stoff steckt eine bestimmte *innere Energie*. Die Differenz der inneren Energien von Produkten und Reaktanden einer chemischen Reaktion ist die *Reaktionsenergie* ΔU. Wird die Reaktion bei *konstantem Druck p* durchgeführt (*offenes Reaktionsgefäß*) und tritt bei der Reaktion eine *Volumenänderung* ΔV der Stoffe ein, dann wird gegen den Atmosphärendruck die *Volumenarbeit* $p\Delta V$ geleistet; dies ist bei der Bildung oder dem Verbrauch eines Gases der Fall. Die *Reaktionsenthalpie* ist definiert als

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V,$$

sie gibt den als Wärme beobachtbaren Anteil der Reaktionsenergie an. Wenn bei der Reaktion *Wärme freigesetzt* wird, spricht man von einer *exothermen* Reaktion, ΔH ist dann *negativ*. Bei einer *endothermen* Reaktion wird *Wärme aufgenommen*, ΔH ist *positiv*.

Eine *thermochemische Gleichung* besteht aus einer Reaktionsgleichung und der Angabe des zugehörigen ΔH-Werts. Die ΔH-Werte können durch kalorimetrische Messung bestimmt werden.

Nach dem *Satz von Hess* ist der Wert von ΔH unabhängig davon, ob eine Reaktion in einem oder mehreren Schritten abläuft. Mit Hilfe von *Standard-Bildungsenthalpien* ΔH_f^0 kann die Reaktionsenthalpie einer Reaktion mit der Gleichung

$$\Delta H^0 = \sum \Delta H_f^0(\text{Produkte}) - \sum \Delta H_f^0(\text{Reaktanden})$$

berechnet werden. Mit *mittleren Bindungsenergien* kann der ΔH-Wert einer Reaktion abgeschätzt werden; ΔH ergibt sich als Summe aller ΔH-Werte für die Energie, die zum Aufbrechen der Bindungen der Reaktanden benötigt wird, und der ΔH-Werte für die Energie, die bei der Bildung neuer Bindungen in den Produkten frei wird.

Im Verlaufe einer chemischen Reaktion wird von den beteiligten Stoffen Energie freigesetzt oder aufgenommen, zu jeder Stoffumsetzung gehört auch eine Energieumsetzung. Berechnungen mit den zugehörigen Energiebeträgen sind ebenso von Bedeutung wie die Berechnungen der umgesetzten Stoffmassen. Die freigesetzte oder aufgenommene Energie kann in verschiedenen Formen in Erscheinung treten: als Licht, als elektrische Energie, als mechanische Energie und vor allem als Wärme. Unter **Thermochemie** versteht man die Untersuchung der Wärmemengen, die bei chemischen Prozessen umgesetzt werden.

Übersicht

5.1 Energiemaße · *60*
5.2 Temperatur und Wärme · *60*
5.3 Kalorimetrie · *61*
5.4 Reaktionsenergie und Reaktionsenthalpie · *62*
5.5 Der Satz von Hess · *64*
5.6 Bildungsenthalpien · *65*
5.7 Bindungsenergien · *68*

Übungsaufgaben · *70*

Schlüsselworte (s. Glossar)

Energie
Wärme
Thermochemie

Temperatur
Spezifische Wärme
Joule
Kalorie

Wärmekapazität
Kalorimeter

Reaktionsenergie
Innere Energie
Enthalpie
Reaktionsenthalpie
Volumenarbeit

Endotherme Reaktion
Exotherme Reaktion

Gesetz der konstanten Wärmesummen (Satz von Hess)
Bildungsenthalpie
Standard-Bildungsenthalpie

Dissoziationsenergie
Bindungsenergie
mittlere Bindungsenergie

Definition

Kraft und ihre **Einheit:**

$F = m \cdot a$

$1\,N = 1\,kg \cdot m/s^2$

Definition

Arbeit und ihre **Einheit:**

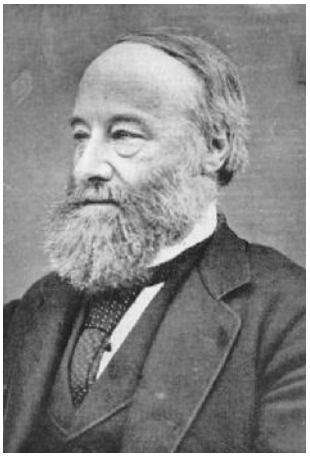
$W = F \cdot s$

$1\,J = 1\,N \cdot m = 1\,kg \cdot m^2/s^2$

Definition

Kinetische Energie:

$E_{kin} = W = \frac{1}{2}mv^2$



Henry Roscoe. The Life & Experiences of Sir Henry Enfield Roscoe (Macmillan: London and New York). p. 120

James Joule
* 1818 Salford bei Manchester
† 1889 Sale bei Manchester

1 cal = 4,184 J (thermochemische Kalorie = Wärmekapazität von 1 g Wasser bei 17 °C an Luft unter Atmosphärendruck)
1 cal = 4,1858 J (Wasser bei 15 °C)
1 cal = 4,1819 J (Wasser bei 20 °C)
1 cal = 4,1868 J (internationale Kalorie)

5.1 Energiemaße

Wenn auf einen Körper mit Masse *m* eine Kraft *F* ausgeübt wird, so wird er in Bewegung gesetzt und beschleunigt. Die Beschleunigung *a* ist die Geschwindigkeitszunahme pro Zeiteinheit. Nach dem Newton-Gesetz sind Kraft und Beschleunigung einander proportional. Die Beschleunigung wird in m/s^2 gemessen. Die SI-Einheit der Kraft ist das *Newton* (abgekürzt N). 1 Newton ist die Kraft, mit der die Masse $m = 1$ kg mit $a = 1\,m/s^2$ beschleunigt wird.

Arbeit. Beim Beschleunigen des Körpers wird Arbeit geleistet. Die **Arbeit** *W* ist definiert als das Produkt der wirkenden Kraft mal der Weglänge s, über welche diese Kraft wirkt. Im internationalen Einheitensystem ist die Einheit für die Arbeit das *Joule* (abgekürzt J). 1 Joule ist die Arbeit, die bei der Ausübung einer Kraft $F = 1$ N über eine Wegstrecke von $s = 1$ m geleistet wird.

Energie. Energie ist die Fähigkeit, Arbeit zu leisten. Energie kann in unterschiedlichen Formen auftreten, zum Beispiel als Bewegungsenergie (kinetische Energie), elektrische Energie, Wärme(-energie) oder chemische Energie. Nachdem ein Körper der Masse *m* auf die Geschwindigkeit *v* beschleunigt wurde und dabei die Arbeit *W* aufgewandt wurde, verfügt der Körper über **kinetische Energie;** mit der kinetischen Energie kann wieder Arbeit geleistet werden, wenn der Körper gegen eine Kraft wirkt und dabei seine Geschwindigkeit verliert, d. h. verzögert wird (Verzögerung = negative Beschleunigung). Die dabei geleistete Arbeit ist genauso groß wie die Arbeit, die beim anfänglichen Beschleunigen des Körpers geleistet wurde. Die im bewegten Körper steckende kinetische Energie entspricht genau dem Betrag dieser Arbeit. Die kinetische Energie E_{kin} steht mit der Masse *m* und der Geschwindigkeit *v* in Beziehung.

Energie kann stets nur von einer Form in eine andere umgewandelt werden, sie kann aber nie erzeugt oder vernichtet werden. Auf diesen Satz der Erhaltung der Energie (Erster Hauptsatz der Thermodynamik) kommen wir im Kapitel 21 (S. 324) zurück. Auch bei der Umwandlung von mechanischer Energie in Wärmeenergie, zum Beispiel wenn ein bewegter Körper gegen eine Wand prallt und seine kinetische Energie in Wärme umgewandelt wird, wird aus einer bestimmten Energiemenge immer eine definierte Menge an Wärme erhalten; dies wurde von James Joule entdeckt. Das Maß für die Energie entspricht dem Betrag der Arbeit, die damit geleistet werden kann; 1 Joule ist die Einheit für die Energie, unabhängig von der Form, in der sie auftritt.

5.2 Temperatur und Wärme

Wärme ist eine Form von Energie, die in jedem Körper in unterschiedlicher Menge enthalten sein kann. Zwischen zwei Körpern, die in Kontakt miteinander sind, fließt Wärme von einem zum anderen, wenn die Temperaturen der Körper verschieden sind. Die **Temperatur** ist ein Maß dafür, in welcher Richtung der Wärmefluss erfolgt. Als Einheit zur Temperaturmessung verwenden wir neben dem Grad Celsius (°C) das Kelvin (Symbol K); beide unterscheiden sich durch die Wahl des Nullpunktes, während die Einheiten selbst gleich groß sind. Die Temperatur in K ist gleich der Temperatur in °C nach Addition des Wertes 273,15.

Die **spezifische Wärme** einer Substanz ist die Wärmemenge, die benötigt wird, um 1 g der Substanz um 1 °C zu erwärmen. Für lange Zeit diente die spezifische Wärme des Wassers als Maßeinheit für die Wärmeenergie: die *Kalorie* (cal) war definiert als die Wärmemenge, die zum Erwärmen von 1 g Wasser nötig ist. Es gibt mehrere Umrechnungsfaktoren von Kalorien auf Joule. Obwohl deshalb nicht eindeutig ist, was gemeint ist, werden Energieangaben oft immer noch in Kalorien gemacht.

5.3 Kalorimetrie

Die **Wärmekapazität** C eines Körpers mit der Masse m ist die Wärmemenge, die benötigt wird, um die Temperatur des Körpers um 1 °C zu erhöhen. Sie ist das Produkt aus der spezifischen Wärme mal der Masse. Um einen Körper von der Temperatur T_1 auf die Temperatur T_2 zu erwärmen, ist die Wärmemenge Q erforderlich:

$$Q = C \cdot (T_2 - T_1)$$

Spezifische Wärmekapazität C einiger Stoffe

Material	$C/(J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1})$
Blei	0,13
Silber	0,24
Kupfer	0,38
Aluminium	0,90
Ethanol	2,43
Wasser	4,18

Beispiel 5.1

Wasser hat bei 20 °C eine spezifische Wärme von 4,18 $J \cdot g^{-1} K^{-1}$. Die Wärmekapazität von 125 g Wasser beträgt:

$$C = 125\,g \cdot 4{,}18\,J \cdot g^{-1} K^{-1} = 523\,J/K$$

Um 125 g Wasser von 20,0 °C (293,15 K) auf 25,0 °C (298,15 K) zu erwärmen, benötigt man die Wärmemenge:

$$Q = 523\,J \cdot K^{-1} \cdot (25{,}0 - 20{,}0)\,K = 2{,}61 \cdot 10^3\,J = 2{,}61\,kJ$$

Ein **Kalorimeter** dient zum Messen der Wärmemengen, die bei chemischen Reaktionen freigesetzt oder aufgenommen werden. Ein Bombenkalorimeter (Abb. 5.1) wird verwendet, um die bei Verbrennungsprozessen freigesetzte Wärme zu messen. Die Messung wird folgendermaßen durchgeführt:

1. Eine sorgfältig abgewogene Menge der Probe wird in die Bombe eingebracht, die dann mit Sauerstoff unter Druck gefüllt und geschlossen wird.
2. Die Bombe wird in einer abgewogenen Menge Wasser versenkt, das sich in einem gegen Wärmeaustausch isolierten Gefäß befindet. Durch Rühren wird für eine gleichmäßige Temperatur des Wassers im ganzen Gefäß gesorgt.
3. Die Anfangstemperatur T_1 wird gemessen.
4. Durch elektrische Zündung wird die Verbrennungsreaktion ausgelöst.
5. Die freigesetzte Wärme sorgt für eine Erhöhung der Temperatur auf den Endwert T_2.
6. Sowohl das Wasser als auch das Kalorimeter nehmen Wärme auf. Die Wärmekapazität des Wassers kann aus der Masse des Wassers berechnet werden. Diejenige des Geräts wird experimentell ermittelt, indem die Temperaturerhöhung nach Zufuhr einer bekannten Wärmemenge (z. B. durch elektrische Beheizung) gemessen wird. Die Wärmekapazität ergibt sich als Summe beider Werte:

$$C_{gesamt} = C_{Wasser} + C_{Gerät}$$

7. Die beim Experiment freigesetzte Wärme Q wird aus der gemessenen Temperaturerhöhung berechnet:

$$Q = C_{gesamt} \cdot (T_2 - T_1)$$

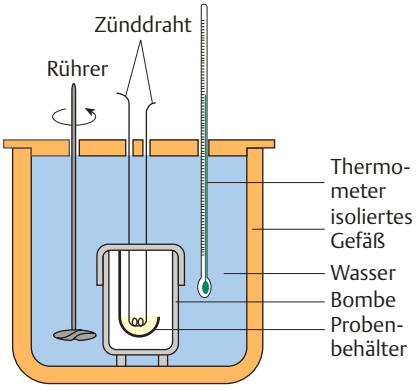


Abb. 5.1 Ein Bombenkalorimeter.

Beispiel 5.2

In einem Bombenkalorimeter wird Traubenzucker ($C_6H_{12}O_6$) verbrannt:

$$C_6H_{12}O_6(s) + 6\,O_2(g) \rightarrow 6\,CO_2(g) + 6\,H_2O(l)$$

Das Kalorimeter habe eine Wärmekapazität von $C_{Gerät} = 2{,}21$ kJ/K, und es sei mit 1,20 kg Wasser gefüllt. Die Anfangstemperatur sei $T_1 = 19{,}00$ °C; nach Verbrennung von 3,00 g Traubenzucker steigt die Temperatur auf $T_2 = 25{,}50$ °C. Welche Wärme wird bei der Verbrennung von 1 mol Traubenzucker frei?

Berechnung der Wärmekapazität des Kalorimeters:

$$C_{gesamt} = 1{,}20\,kg \cdot 4{,}18\,kJ \cdot kg^{-1}\,K^{-1} + 2{,}21\,kJ \cdot K^{-1} = 7{,}23\,kJ \cdot K^{-1}$$

Berechnung der Wärmemenge:

$$Q = C_{gesamt} \cdot (T_2 - T_1) = 7{,}23\,kJ \cdot K^{-1} \cdot 6{,}50\,K = 47{,}0\,kJ$$

Diese Wärmemenge wird bei der Verbrennung von 3,00 g Traubenzucker *abgegeben*. Mit M(Traubenzucker) = 180 g · mol^{-1} gilt:

$$Q = 47{,}0\,kJ \cdot \frac{180\,g \cdot mol^{-1}}{3{,}00\,g} = 2{,}82 \cdot 10^3\,kJ/mol$$

5.4 Reaktionsenergie und Reaktionsenthalpie

Wenn in einem geschlossenen Gefäß eine Reaktion abläuft, bei der ein Gas entsteht (oder mehr Gas entsteht als verbraucht wird), so wird der Druck innerhalb des Gefäßes ansteigen. Wenn das Gefäß ein Zylinder ist, der mit einem beweglichen Kolben verschlossen ist, dann wird durch den Druckanstieg der Kolben in Bewegung gesetzt, es wird mechanische Arbeit geleistet. Die Kraft, gegen welche die Arbeit geleistet wird, ist durch den von außen gegen den Kolben wirkenden Atmosphärendruck p bedingt (Abb. 5.2). Der Kolben kommt zum Stillstand, wenn durch die Volumenvergrößerung im Inneren des Zylinders der Druck auf den gleichen Wert p wie der Außendruck gesunken ist.

Der Querschnitt des Kolbens habe eine Fläche A. Die von außen auf den Kolben wirkende Kraft beträgt dann

$$F = A \cdot p$$

Wenn der Kolben um eine Wegstrecke s nach außen geschoben wird, erhöht sich das Volumen im Zylinder um

$$\Delta V = V_2 - V_1 = A \cdot s \qquad (V_1 = \text{Anfangs-}, V_2 = \text{Endvolumen})$$

Die geleistete Arbeit beträgt

$$W = F \cdot s = A \cdot p \cdot s = \Delta V \cdot p$$

Sie wird **Volumenarbeit** genannt. Die gleiche Volumenarbeit wird auch geleistet, wenn die Reaktion in einem offenen Gefäß abläuft; das entstehende Gas leistet Arbeit, indem es gegen den Druck der Außenatmosphäre wirkt und die umgebende Luft verdrängt (Abb. 5.2).

Bei einer Reaktion, die im geschlossenen Gefäß abläuft, zum Beispiel in einem Bombenkalorimeter, wird keine mechanische Arbeit geleistet. Die gesamte bei der Reaktion freigesetzte Energie kann als Wärmeenergie anfallen. Diese Gesamtenergie nennen wir **Reaktionsenergie**. Jeder Stoff hat in sich Energie in irgendeiner Form gespeichert, wir nennen sie die **innere Energie** U. Die Summe der inneren Energien der Reaktanden sei U_1, die der Produkte U_2. Die Reaktionsenergie ΔU ist deren Differenz.

Die meisten chemischen Reaktionen werden in offenen Gefäßen durchgeführt. Wenn dabei Volumenarbeit geleistet wird, kann diese nicht mehr als Wärmeenergie anfallen, d. h. freigesetzte Reaktionsenergie teilt sich auf Volumenarbeit und einen restlichen, als Wärme erhältlichen Energieanteil auf. Diesen restlichen Anteil nennen wir **Reaktionsenthalpie** (Reaktionswärme, Wärmetönung); sie wird mit dem Symbol ΔH bezeichnet.

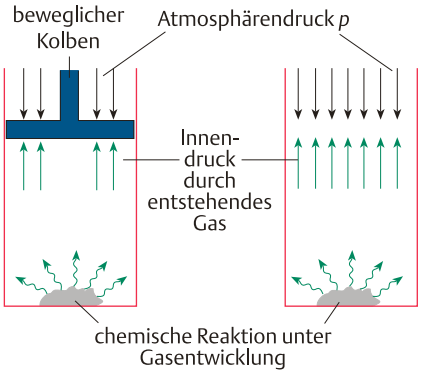


Abb. 5.2 Ein Gas, das bei einer chemischen Reaktion entsteht, leistet mechanische Arbeit gegen die Außenatmosphäre, erkennbar am Herausdrücken eines Kolbens. Auch wenn der Kolben fehlt (offenes Gefäß), wird die gleiche Arbeit geleistet (Außenluft wird verdrängt).

Definition

Reaktionsenergie:
$\Delta U = U_2 - U_1$
ΔU *negativ:* Energie wird *abgegeben*
ΔU *positiv:* Energie wird *aufgenommen*
Reaktionsenthalpie:
$\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V$
ΔH *negativ:* Wärmeenergie wird *abgegeben*
ΔH *positiv:* Wärmeenergie wird *aufgenommen*

Reaktionen, bei denen Wärme *freigesetzt* wird, heißen **exotherme Reaktionen**, für sie hat ΔH ein *negatives* Vorzeichen. **Endotherme Reaktionen** benötigen die *Zufuhr* von Wärme, ΔH hat *positives* Vorzeichen. Man beachte bei der Definitionsgleichung für die Reaktionsenthalpie die Definition für die Vorzeichen! (Abb. 5.3) U_1 und V_1 sind die innere Energie bzw. das Volumen *vor* der Reaktion, U_2 und V_2 *nach* der Reaktion. Wenn $U_1 > U_2$, so haben die Produkte eine geringere innere Energie; in diesem Fall wird Energie an die Umgebung *abgegeben* und $\Delta U = U_2 - U_1$ ist *negativ*. Wenn $V_1 < V_2$, so ist das Volumen nach der Reaktion *größer*, es wird mechanische Arbeit geleistet, und $W = p \cdot \Delta V = p \cdot (V_2 - V_1)$ ist *positiv*. Wenn zu einem negativen ΔU-Wert ein positiver W-Wert addiert wird, ist der resultierende ΔH-Wert weniger negativ als ΔU, d. h. die abgegebene Reaktionswärme ist weniger als die Reaktionsenergie.

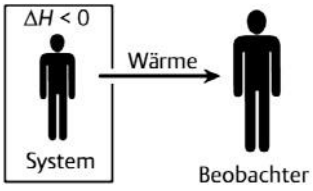


Abb. 5.3 Wenn wir ein System reagierender Substanzen beobachten, liegt unser Standort außerhalb des Systems. Als Zuschauer empfinden wir die vom System uns zugeführte Wärmeenergie als Gewinn, als etwas Positives. Unser Interesse ist hier aber auf das Geschehen innerhalb des Systems gerichtet. Für das System ist abgegebene Energie ein Verlust. Deshalb gilt die Konvention, dass die Reaktionsenergie ein negatives Vorzeichen erhält, wenn das System Energie abgibt.

Beispiel 5.3

Bei der Reaktion

$$H_2SO_4(l) + CaCO_3(s) \rightarrow CaSO_4(s) + H_2O(l) + CO_2(g)$$

wird das Gas CO_2 entwickelt. 1 mol CO_2 beansprucht bei 25 °C und einem Atmosphärendruck von p = 101 kPa ein Volumen von 24,5 L/mol. Wegen der Volumenvergrößerung von ΔV = 24,5 L/mol wird folgende Volumenarbeit geleistet:

$$p \cdot \Delta V = 101 \cdot 10^3 \text{N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot 24{,}5 \cdot 10^{-3} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$= 2{,}5 \cdot 10^3 \text{J/mol} = 2{,}5 \text{ kJ/mol}$$

Die Reaktionsenergie beträgt ΔU = –96,1 kJ/mol, das negative Vorzeichen zeigt uns die *Abgabe* von Energie an. Als Wärmeenergie erhält man nur die Reaktionsenthalpie mit dem kleineren Betrag

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V = (-96{,}1 + 2{,}5) \text{ kJ/mol} = -93{,}6 \text{ kJ/mol}$$

Genauso wie die Reaktionsenergie ΔU als Differenz der inneren Energien von Produkten und Reaktanden zu verstehen ist, kann man die Reaktionsenthalpie ΔH als Differenz von Enthalpien oder Wärmeinhalten H_2 und H_1 der Produkte und Reaktanden auffassen:

$$\Delta H = H_2 - H_1$$

Bei einer exothermen Reaktion haben die Produkte einen geringeren Wärmeinhalt als die Reaktanden (Abb. 5.4), bei einer endothermen Reaktion ist es umgekehrt (Abb. 5.5).

Die Enthalpien chemischer Substanzen hängen von der Temperatur, dem Druck und dem Aggregatzustand ab. Durch Konvention werden die für chemische Reaktionen angegebenen ΔH-Werte auf Bedingungen bei 25 °C und Norm-Atmosphärendruck (101,3 kPa) bezogen; abweichende Bedingungen müssen spezifiziert werden.

Thermochemische Angaben müssen sich auf eine bestimmte Reaktionsgleichung beziehen. Der Wert für ΔH wird neben die Reaktionsgleichung geschrieben und bezieht sich auf die in der Gleichung aufgeführten Stoffmengen in Mol. Die Molzahlen dürfen auch Bruchzahlen sein. Wenn 1 mol H_2 mit einem halben mol O_2 unter Bildung von Wasser reagiert, wird die Wärmemenge von 286 kJ freigesetzt:

$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H = -286 \text{ kJ/mol}$$

griechisch: *en* = darin
thalpos = Wärme

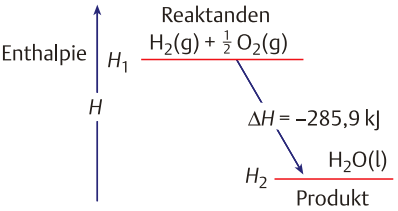


Abb. 5.4 Enthalpie-Diagramm für eine exotherme Reaktion.

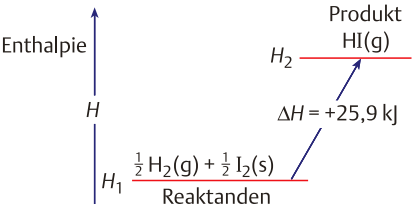


Abb. 5.5 Enthalpie-Diagramm für eine endotherme Reaktion.

Der Aggregatzustand aller beteiligten Substanzen muss angegeben werden: (g) für gasförmig, (s) für fest (solidus), (l) für flüssig (liquidus) und (aq) für Lösung in Wasser (aqua). Die Notwendigkeit der Angabe wird durch Vergleich der folgenden Gleichung mit der vorigen Gleichung deutlich:

$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(g) \qquad \Delta H = -242\ \text{kJ/mol}$$

Wenn das Reaktionsprodukt Wasserdampf anstelle von flüssigem Wasser ist, werden 44 kJ pro mol H_2O weniger an Wärme frei. Dies entspricht dem Energiebetrag, der notwendig ist, um 1 mol $H_2O(l)$ in 1 mol $H_2O(g)$ bei 25 °C und Atmosphärendruck zu überführen.

Bei Umkehrung der Formulierung einer Reaktionsgleichung wird das Vorzeichen von ΔH umgekehrt:

$$\tfrac{1}{2}H_2(g) + \tfrac{1}{2}I_2(s) \rightarrow HI(g) \qquad \Delta H = +25{,}9\ \text{kJ/mol}$$
$$HI(g) \rightarrow \tfrac{1}{2}H_2(g) + \tfrac{1}{2}I_2(s) \qquad \Delta H = -25{,}9\ \text{kJ/mol}$$

Konventionen zum Formulieren von thermochemischen Gleichungen:

1. Bei exothermen Reaktionen (Abgabe von Wärmeenergie) ist ΔH negativ. Bei endothermen Reaktionen (Aufnahme von Wärmeenergie) ist ΔH positiv.
2. Wenn nicht anders angegeben, beziehen sich alle ΔH-Werte auf Bedingungen bei 25 °C und Normdruck (Atmosphärendruck auf Meereshöhe, d. h. 101,3 kPa oder 1,013 bar).
3. Der Aggregatzustand aller Substanzen ist anzugeben.
4. Die Koeffizienten in der Gleichung bezeichnen die Zahl der umgesetzten Mole für jede Substanz, der ΔH-Wert bezieht sich auf diese Stoffmengen.
5. Bei Multiplikation der Koeffizienten mit einem Faktor wird auch der ΔH-Wert mit dem gleichen Faktor multipliziert.
6. Bei Umkehrung der Richtung der Reaktionsgleichung wird das Vorzeichen von ΔH umgekehrt.
7. Die gleichen Regeln gelten auch für Reaktionen bei konstantem Volumen (geschlossenes Gefäß), wobei an die Stelle der Reaktionsenthalpie ΔH die Reaktionsenergie ΔU tritt.

Werden die Koeffizienten der Gleichung mit einem Faktor multipliziert, dann wird auch der Wert von ΔH mit diesem Faktor multipliziert; Multiplikation der letztgenannten Gleichung mit 2 ergibt:

$$2\,HI(g) \rightarrow H_2(g) + I_2(s) \qquad \Delta H = -51{,}8\ \text{kJ/mol}$$

Thermochemische Berechnungen werden in der gleichen Art wie andere stöchiometrische Berechnungen durchgeführt. Sie können gleichermaßen auch mit den Reaktionsenergien ΔU angestellt werden, wenn die Reaktionen im geschlossenen Gefäß, d. h. bei konstantem Volumen durchgeführt werden.

Beispiel 5.4

Die Thermitreaktion ist stark exotherm:

$$2\,Al(s) + Fe_2O_3(s) \rightarrow 2\,Fe(s) + Al_2O_3(s) \qquad \Delta H = -848\ \text{kJ/mol}$$

Wie viel Wärme wird freigesetzt, wenn 36,0 g Aluminium mit überschüssigem Eisen(III)-oxid (Fe_2O_3) reagieren?

$$n(Al) = \frac{m(Al)}{M(Al)} = \frac{36{,}0\ \text{g}}{27{,}0\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1{,}33\ \text{mol}$$

Wenn mit $n(Al) = 2$ mol $\Delta H = -848$ kJ freigesetzt werden, sind es mit 1,33 mol Aluminium:

$$\frac{1{,}33\ \text{mol}}{2{,}00\ \text{mol}} \cdot (-848\ \text{kJ}) = -565\ \text{kJ}$$

5.5 Der Satz von Hess

Grundlage vieler kalorimetrischer Berechnungen ist das **Gesetz der konstanten Wärmesummen**, das 1840 von Germain H. Hess nach experimentellen Befunden formuliert wurde. Nach dem Hess-Satz ist die Reaktionsenthalpie einer Reaktion konstant, unabhängig davon, ob sie in einem Schritt oder über Zwischenstufen abläuft. Bei der Verbrennung von Graphit entsteht zum Beispiel Kohlendioxid:

$$C(\text{Graphit}) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H = -393{,}5\ \text{kJ/mol}$$

Der Prozess kann auch in zwei Schritten ablaufen:

$$\begin{array}{lll} C(\text{Graphit}) + \frac{1}{2}O_2(g) & \rightarrow CO(g) & \Delta H = -110{,}5\ \text{kJ/mol} \\ CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) & \rightarrow CO_2(g) & \Delta H = -283{,}0\ \text{kJ/mol} \\ \hline C(\text{Graphit}) + O_2(g) & \rightarrow CO_2(g) & \Delta H = -393{,}5\ \text{kJ/mol} \end{array}$$

Die Reaktionsenthalpien der beiden Teilschritte addieren sich zur Reaktionsenthalpie der Gesamtreaktion (Abb. 5.6).

Durch die Möglichkeit, Reaktionsenthalpien additiv zu behandeln, können die Werte für bestimmte Reaktionen aus den Werten anderer Reaktionen berechnet werden. Zum Beispiel kann Methan (CH_4) nicht direkt aus Graphit und Wasserstoff hergestellt werden. Die Reaktionsenthalpie für diesen Vorgang lässt sich aber mit Hilfe folgender Gleichungen berechnen:

$$\begin{array}{lll} C(\text{Graphit}) + O_2(g) & \rightarrow CO_2(g) & \Delta H = -393{,}5\ \text{kJ/mol} \\ 2\,H_2(g) + O_2(g) & \rightarrow 2\,H_2O(l) & \Delta H = -571{,}8\ \text{kJ/mol} \\ CO_2(g) + 2\,H_2O(l) & \rightarrow CH_4(g) + 2\,O_2(g) & \Delta H = +890{,}4\ \text{kJ/mol} \\ \hline C(\text{Graphit}) + 2\,H_2(g) & \rightarrow CH_4(g) & \Delta H = -74{,}9\ \text{kJ/mol} \end{array}$$

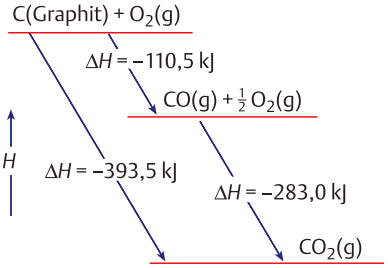


Abb. 5.6 Enthalpie-Diagramm zur Veranschaulichung des Hess-Satzes.

Beispiel 5.5

Gegeben sind:

$$\begin{array}{lll} 4\,NH_3(g) + 3\,O_2(g) & \rightarrow 2\,N_2(g) + 6\,H_2O(l) & \Delta H = -1531\ \text{kJ/mol} \quad (1) \\ N_2O(g) + H_2(g) & \rightarrow N_2(g) + H_2O(l) & \Delta H = -367{,}4\ \text{kJ/mol} \quad (2) \\ H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) & \rightarrow H_2O(l) & \Delta H = -285{,}9\ \text{kJ/mol} \quad (3) \end{array}$$

Welche Reaktionsenthalpie hat die Reaktion (4)?

$$2\,NH_3(g) + 3\,N_2O(g) \rightarrow 4\,N_2(g) + 3\,H_2O(l) \quad (4)$$

Gleichung (4) ergibt sich additiv aus:

$$\frac{1}{2} \cdot [\text{Gleichung (1)}] + 3 \cdot [\text{Gleichung (2)}] - 3 \cdot [\text{Gleichung (3)}].$$

Mit den gleichen Faktoren sind die ΔH-Werte zu versehen:

$$\Delta H = -\frac{1}{2} \cdot 1531 - 3 \cdot 367{,}4 + 3 \cdot 285{,}9\ \text{kJ/mol} = -1010{,}0\ \text{kJ/mol}$$

5.6 Bildungsenthalpien

Ein bequemer Weg, Reaktionsenthalpien zu berechnen, geht von tabellierten Werten aus, die wir Standard-Bildungsenthalpien nennen. Die **Standard-Bildungsenthalpie** ist der ΔH-Wert, der zur Bildung von 1 mol reiner Substanz aus den reinen Elementen unter Standard-Bedingungen gehört. **Standard-Bedingungen** bedeuten: Sowohl die Elemente (Reaktanden) wie die Verbindungen (Produkte) liegen bei Norm-Atmosphärendruck (101,3 kPa = 1,013 bar) und bei einer Standard-Temperatur vor, die in der Regel 25 °C (298 K) beträgt. Von den Elementen wird die bei 101,3 kPa und der Standard-Temperatur stabilste Form genommen. Kohlenstoff kommt zum Beispiel als Graphit und als Diamant vor; Graphit ist die stabilste Form, für die Umwandlung Graphit → Diamant gilt $\Delta H^0 = +1{,}9$ kJ/mol.

Das Symbol ΔH^0 dient allgemein zur Bezeichnung von Reaktionsenthalpien unter Standard-Bedingungen. ΔH_f^0 ist das Symbol für die Standard-Bildungsenthalpie.

Soweit Standard-Bildungsenthalpien nicht direkt gemessen werden können, werden sie aus anderen thermochemischen Daten mit Hilfe des Hess-Satzes

Definition

Standard-Bedingungen:
Normdruck = 101,325 kPa
Standard-Temperatur, meist 25 °C

Tab. 5.1 Einige Standard-Bildungsenthalpien bei 25°C und 101,3 kPa.

Verbindung	ΔH_f^0/(kJ · mol^{-1})	Verbindung	ΔH_f^0/(kJ · mol^{-1})
AgCl(s)	–127,0	CS_2(l)	+87,86
Al_2O_3(s)	–1669,8	Fe_2O_3(s)	–822,2
$BaCO_3$(s)	–1218	HBr(g)	–36,2
BaO(s)	–588,1	HCl(g)	–92,30
$CaCO_3$(s)	–1206,9	HCN(g)	+130,5
CaO(s)	–635,5	HF(g)	–269
$Ca(OH)_2$(s)	–986,59	$HgBr_2$(s)	–169
Ca_3P_2(s)	–504,17	HI(g)	+25,9
CF_4(g)	–913,4	HNO_3(l)	–173,2
CH_4(g)	–74,85	H_2O(g)	–241,8
C_2H_2(g)	+226,7	H_2O(l)	–285,9
C_2H_4(g)	+52,30	H_2S(g)	–20,2
C_2H_6(g)	–84,68	MgO(s)	–601,83
C_6H_6(l)	+49,04	NaCl(s)	–411,0
CH_3Cl(l)	–132	NF_3(g)	–113
H_3CNH_2(g)	–28	NH_3(g)	–46,19
H_3COH(g)	–201,2	NH_4NO_3(s)	–365,1
H_3COH(l)	–238,6	NO(g)	+90,37
H_5C_2OH(l)	–277,6	NO_2(g)	+33,8
CO(g)	–110,5	PH_3(g)	+9,25
CO_2(g)	–393,5	SO_2(g)	–296,9
$COCl_2$(g)	–223	ZnO(s)	–348,0

berechnet. Die im Abschnitt 5.5 (s. oben) aufgeführte Berechnung für die Bildung von Methan aus Graphit und Wasserstoff ist eine solche Berechnung, d. h. der dort ermittelte Wert ist die Standard-Bildungsenthalpie des Methans, ΔH_f^0 = –74,9 kJ/mol. Weitere Werte für ΔH_f^0 sind in Tab. 5.1 aufgeführt.

Standard-Reaktionsenthalpien können allgemein aus den Standard-Bildungsenthalpien der beteiligten Verbindungen berechnet werden. Zum Beispiel kann die Reaktionsenthalpie (25 °C, 101,325 kPa) für die Reaktion

$$C_2H_4(g) + H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g)$$

aus den Standard-Bildungsenthalpien für Ethen, C_2H_4(g), und Ethan, C_2H_6(g), berechnet werden:

$$2\,C(\text{Graphit}) + 2\,H_2(g) \rightarrow C_2H_4(g) \qquad \Delta H_f^0 = 52{,}30\ \text{kJ/mol}$$
$$2\,C(\text{Graphit}) + 3\,H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g) \qquad \Delta H_f^0 = -84{,}68\ \text{kJ/mol}$$

Man formuliert die erste dieser Gleichungen in umgekehrter Richtung:

$$C_2H_4(g) \rightarrow 2\,C(\text{Graphit}) + 2\,H_2(g) \qquad \Delta H^0 = -52{,}30\ \text{kJ/mol}$$

und addiert sie zur zweiten Gleichung; es bleibt:

$$C_2H_4(g) + H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g) \qquad \Delta H^0 = -136{,}98\ \text{kJ/mol}$$

Der Wert ΔH^0 der Reaktion ist somit nichts anderes als

$$\Delta H^0 = \Delta H_f^0(C_2H_6) - \Delta H_f^0(C_2H_4)$$

Allgemein gilt für beliebige Reaktionen:

$$\Delta H^0 = \Delta H_f^0(\text{Produkte}) - \Delta H_f^0(\text{Reaktanden})$$

Beispiel 5.6

Welche ist die Reaktionsenthalpie (25 °C, 101,3 kPa) der Reaktion

$$2\,NH_3(g) + 3\,Cl_2(g) \rightarrow N_2(g) + 6\,HCl(g)?$$

Mit den Werten aus Tab. 5.1 berechnet man:

$$\sum \Delta H_f^0(\text{Produkte}) = 6 \cdot \Delta H_f^0(HCl,g)$$
$$\sum \Delta H_f^0(\text{Reaktanden}) = 2 \cdot \Delta H_f^0(NH_3,g)$$

Für $Cl_2(g)$ und $N_2(g)$ sind die Werte null, da es sich um die Elemente in ihrer stabilsten Form handelt.

$$\Delta H^0 = 6 \cdot \Delta H_f^0(HCl,g) - 2 \cdot \Delta H_f^0(NH_3,g)$$
$$= -6 \cdot 92{,}30 - 2 \cdot (-46{,}19)\ \text{kJ/mol}$$
$$= -461{,}4\ \text{kJ/mol}$$

Beispiel 5.7

Welche ist die Standard-Reaktionsenthalpie für die Reaktion

$$Fe_2O_3(s) + 3\,CO(g) \rightarrow 2\,Fe(s) + 3\,CO_2(g)?$$

$$\Delta H^0 = 3\,\Delta H_f^0(CO_2,g) - [\Delta H_f^0(Fe_2O_3,s) + 3\,\Delta H_f^0(CO,g)]$$
$$= -3 \cdot 393{,}5 - [-822{,}2 - 3 \cdot 110{,}5]\ \text{kJ/mol}$$
$$= -26{,}8\ \text{kJ/mol}$$

Beispiel 5.8

Mit Hilfe der Reaktion

$$B_2H_6(g) + 6\,H_2O(l) \rightarrow 2\,H_3BO_3(s) + 6\,H_2(g) \qquad \Delta H^0 = -493{,}4\ \text{kJ/mol}$$

soll die Standard-Bildungsenthalpie für Diboran (B_2H_6) berechnet werden.

$$\Delta H_f^0(H_3BO_3,s) = -1088{,}7\ \text{kJ/mol}$$

Es gilt:

$$\Delta H^0 = 2\,\Delta H_f^0(H_3BO_3, s) - 6\,\Delta H_f^0(H_2O, l) - \Delta H_f^0(B_2H_6, g)$$
$$-493{,}4\ \text{kJ/mol} = -2 \cdot 1088{,}7 + 6 \cdot 285{,}9\ \text{kJ/mol} - \Delta H_f^0(B_2H_6, g)$$
$$\Delta H_f^0(B_2H_6, g) = +31{,}4\ \text{kJ/mol}$$

Berechnung von Reaktionsenthalpien aus Standard-Bildungsenthalpien

1. Zuerst wird die chemische Reaktionsgleichung formuliert.
2. Man berechne

$$\Delta H^0 = \sum \Delta H_f^0\,(\text{Produkte}) - \sum \Delta H_f^0\,(\text{Reaktanden})$$

Bei der Bildung der Summe wird der ΔH_f^0-Wert jeder Verbindung mit dem zugehörigen Koeffizienten (Zahl der Mole) aus der Reaktionsgleichung multipliziert. Kommen in der Gleichung Elemente in ihrer normalen (stabilen) Form vor, so ist der zugehörige ΔH_f^0-Wert null. Der berechnete ΔH^0-Wert gilt nur für Standard-Bedingungen.

5.7 Bindungsenergien

Die Atome in Molekülen werden durch chemische Bindungen zusammengehalten (Näheres folgt in Kapitel 7 – 9). Die Energie, die zum Aufbrechen der Bindung eines zweiatomigen Moleküls benötigt wird, ist die **Dissoziationsenergie**. Die Energie wird in Kilojoule pro Mol Bindungen angegeben. Die Bindungsstriche in den folgenden Beispielen symbolisieren die chemische Bindung:

$$\begin{aligned} &H{-}H(g) \rightarrow 2\,H(g) && \Delta H = +435\ kJ/mol \\ &Cl{-}Cl(g) \rightarrow 2\,Cl(g) && \Delta H = +243\ kJ/mol \\ &H{-}Cl(g) \rightarrow H(g) + Cl(g) && \Delta H = +431\ kJ/mol \end{aligned}$$

Die vorstehenden ΔH-Werte sind *positiv*, das Aufbrechen der Bindungen erfordert die *Zufuhr* von Energie. Die Dissoziation des H_2-Moleküls erfordert den höchsten Energiebetrag, d. h. im H_2-Molekül liegt die stärkste der drei aufgeführten Bindungen vor. Werden zwei Atome zu einem Molekül zusammengefügt, so wird der entsprechende Energiebetrag freigesetzt.

Mit Hilfe der Werte von Dissoziationsenergien können die Reaktionsenthalpien für manche Reaktionen berechnet werden.

B

Beispiel 5.9

Berechnung der Reaktionsenthalpie für die Reaktion

$$H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2\,HCl(g)$$

aus den Dissoziationsenergien der beteiligten Moleküle:

$$\begin{aligned} &H{-}H(g) && \rightarrow 2\,H(g) && \Delta H = \ 435\ kJ/mol \\ &Cl{-}Cl(g) && \rightarrow 2\,Cl(g) && \Delta H = \ 243\ kJ/mol \\ &2\,H(g) + 2\,Cl(g) && \rightarrow 2\,HCl(g) && \Delta H = -2 \cdot 431 = -862\ kJ/mol \\ &H{-}H(g) + Cl{-}Cl(g) && \rightarrow 2\,H{-}Cl(g) && \Delta H = -184\ kJ/mol \end{aligned}$$

Die Reaktion ist somit exotherm.

Die Betrachtung kann auf mehratomige Moleküle ausgedehnt werden. Bei der vollständigen Dissoziation eines Wasser-Moleküls müssen zwei H—O-Bindungen aufgebrochen werden:

$$H{-}O{-}H(g) \rightarrow 2\,H(g) + O(g) \qquad \Delta H = 926\ kJ/mol$$

Der ΔH-Betrag bezieht sich auf das Trennen von zwei Mol H—O-Bindungen. Die Hälfte des Betrags, 463 kJ/mol, ist die **mittlere Bindungsenergie** für eine H—O-Bindung. Werden die Bindungen nacheinander getrennt, so werden tatsächlich unterschiedliche Werte beobachtet:

$$\begin{aligned} &H{-}O{-}H(g) \rightarrow H(g) + O{-}H(g) && \Delta H = 501\ kJ/mol \\ &O{-}H(g) \rightarrow H(g) + O(g) && \Delta H = 425\ kJ/mol \end{aligned}$$

Die erste H—O-Bindung des Wasser-Moleküls erfordert mehr Energie zur Trennung als die zweite. Das Fragment, das nach Abtrennung eines H-Atoms verbleibt, das O—H-Molekül, ist weniger stabil als das Wasser-Molekül. Die tatsächlichen Energiebeträge für solche Einzelschritte sind für uns weniger wichtig; bei den Rechnungen bedienen wir uns der mittleren Bindungsenergie.

Beispiel 5.10

Wie groß ist die Reaktionsenthalpie für die Reaktion

$$2\,NH_3(g) + 3\,Cl{-}Cl(g) \rightarrow N{\equiv}N(g) + 6\,H{-}Cl(g)?$$

Man betrachtet die aufzuwendenden Energiebeträge, um alle Bindungen aufzubrechen, und stellt sie den Beträgen gegenüber, die bei der Knüpfung der neuen Bindungen frei werden:

$2\,NH_3(g)$	$\rightarrow 2\,N(g) + 6\,H(g)$	$\Delta H = 6 \cdot 389$	=	2334 kJ/mol
$3\,Cl_2(g)$	$\rightarrow 6\,Cl(g)$	$\Delta H = 3 \cdot 243$	=	729 kJ/mol
$2\,N(g)$	$\rightarrow N_2(g)$	ΔH	=	–941 kJ/mol
$6\,H(g) + 6\,Cl(g)$	$\rightarrow 6\,HCl(g)$	$\Delta H = 6 \cdot (-431)$	=	–2586 kJ/mol
$2\,NH_3(g) + 3\,Cl_2(g)$	$\rightarrow N_2(g) + 6\,HCl(g)$	ΔH =		–464 kJ/mol

Der im Beispiel 5.6 (S. 67) berechnete Wert für die gleiche Reaktion (–461,4 kJ/mol) ist zuverlässiger als der aus den Bindungsenergien abgeleitete Wert.

Die Stärke einer Bindung in einem Molekül hängt von der Struktur des Gesamtmoleküls ab. Die Bindungsenergie eines bestimmten Bindungstyps in verschiedenen Molekülen, die diese Bindung enthalten, ist nicht die gleiche. Zum Beispiel ist die Bindungsenergie einer H—O-Bindung im H—O—H-Molekül nicht die gleiche wie in einem H—O—Cl-Molekül. Die in Tab. 5.2 angegebenen Werte sind Mittelwerte; Δ*H*-Werte, die damit berechnet werden, sind Schätzwerte.

In manchen Molekülen sind Atome durch Mehrfachbindungen miteinander verknüpft. Je nach Molekül können zwei Stickstoff-Atome zum Beispiel durch eine einfache (N—N), eine doppelte (N=N) oder eine dreifache (N≡N) Bindung verbunden sein. Wie man den Werten in Tab. 5.2 entnehmen kann, nimmt die Bindungsenergie in der Reihenfolge zu:

Einfachbindung < Doppelbindung < Dreifachbindung

Beim Umgang mit Bindungsenergien ist zu beachten:

- Alle hier angegebenen Werte sind nur auf gasförmige Verbindungen anwendbar.
- Mit mittleren Bindungsenergien berechnete Δ*H*-Werte sind nur Schätzwerte.
- In manchen Molekülen liegen besondere Verhältnisse vor, die eine Anwendung mittlerer Bindungsenergien nicht zulassen.

Tab. 5.2 Dissoziationsenergien von zweiatomigen Molekülen und mittlere Bindungsenergien für mehratomige Moleküle im gasförmigen Zustand.

Bindung	Bindungsenergie/ (kJ · mol^{-1})
Br—Br	193
C—C	347
C=C	619
C≡C	812
C—Cl	326
C—F	485
C—H	414
C—N	293
C=N	616
C≡N	879
C—O	335
C=O	707
Cl—Cl	243
F—F	155
H—Br	364
H—Cl	431
H—F	565
H—H	435
H—I	297
I—I	151
N—Cl	201
N—H	389
N—N	159
N=N	418
N≡N	941
O—Cl	205
O—F	184
O—H	463
O—O	138
O_2	494
P—Cl	326
P—H	318
S—Cl	276
S—H	339
S—S	213

Übungsaufgaben

(Lösungen s. S. 639)

Kalorimetrie

5.1 Welche Wärmekapazität haben 325 g Wasser bei 20 °C?

5.2 Wie viel Kilojoule Wärme benötigt man, um 1,50 kg Wasser von 22,00 auf 25,00 °C zu erwärmen?

5.3 Welche ist die spezifische Wärme von Alkohol, wenn 129 J benötigt werden, um 15,0 g von 22,70 auf 26,20 °C zu erwärmen?

5.4 Welche ist die spezifische Wärme von Eisen, wenn 186 J benötigt werden, um 165 g von 23,20 auf 25,70 °C zu erwärmen?

5.5 Blei hat eine spezifische Wärme von 0,129 $J \cdot g^{-1}K^{-1}$. Wie viel Joule benötigt man, um 207 g Blei von 22,25 auf 27,65 °C zu erwärmen?

5.6 Nickel hat eine spezifische Wärme von 0,444 $J \cdot g^{-1}K^{-1}$. Wenn 32,3 g Nickel 50,0 J zugeführt werden, welche Temperatur erreicht es, wenn die Anfangstemperatur 23,25 °C war?

5.7 1,45 g Essigsäure (CH_3CO_2H) wurden mit überschüssigem Sauerstoff in einem Bombenkalorimeter verbrannt. Das Kalorimeter selbst hat eine Wärmekapazität von 2,67 kJ/K und enthält 0,750 kg Wasser. Es wurde eine Temperaturerhöhung von 24,32 auf 27,95 °C beobachtet. Welche Wärmemenge wird bei Verbrennung von 1,00 mol Essigsäure frei?

5.8 Bei der Verbrennung von 2,30 g Benzochinon ($C_6H_4O_2$) in einem Bombenkalorimeter wurde eine Temperaturerhöhung von 19,22 auf 27,07 °C beobachtet. Das Kalorimeter selbst hat eine Wärmekapazität von 3,27 kJ/K und enthält 1,00 kg Wasser. Welche Wärmemenge wird bei der Verbrennung von 1,00 mol Benzochinon frei?

5.9 Bei der Verbrennung von Glucose ($C_6H_{12}O_6$) wird eine Energie von $2{,}82 \cdot 10^3$ kJ/mol freigesetzt. 1,25 g Glucose wurden in einem Kalorimeter verbrannt, das 0,950 kg Wasser enthält, wobei ein Temperaturanstieg von 20,10 nach 23,25 °C beobachtet wurde. Welche Wärmekapazität hat das Kalorimeter?

Thermochemische Gleichungen

5.10 Bei der Reaktion

$NH_4NO_3(s) \rightarrow N_2O(g) + 2\,H_2O(l)$ $\quad \Delta U = -127{,}5$ kJ/mol

wird bei einem Druck p = 95,00 kPa 1 mol Lachgas (N_2O) mit einem Volumen von 26,09 L gebildet. Wie groß ist die Reaktionsenthalpie?

5.11 Wie groß ist die Reaktionsenergie für

$C(\text{Graphit}) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CO(g)$ $\quad \Delta H^0 = -110{,}5$ kJ/mol?

Bei den Standardbedingungen nimmt 1 mol CO ein um 12,2 L größeres Volumen ein als $\frac{1}{2}$ mol Sauerstoff.

5.12 Bei der Verbrennung von 1,000 g Benzol, $C_6H_6(l)$, mit O_2 wird $CO_2(g)$ und $H_2O(l)$ erhalten, und es wird eine Wärmemenge von 41,84 kJ freigesetzt. Formulieren Sie die thermochemische Gleichung für die Verbrennung von einem Mol $C_6H_6(l)$.

5.13 Welche Wärmemenge wird freigesetzt, wenn 1,000 g Hydrazin, $N_2H_4(l)$, verbrennt?

$N_2H_4(l) + O_2(g) \rightarrow N_2(g) + 2\,H_2O(l)$ $\quad \Delta H = -622{,}4$ kJ/mol

5.14 Die alkoholische Gärung von Glucose ($C_6H_{12}O_6$) verläuft gemäß:

$C_6H_{12}O_6(s) \rightarrow 2\,H_5C_2OH(l) + 2\,CO_2(g)$ $\quad \Delta H = -67{,}0$ kJ/mol

Welche Wärmemenge wird umgesetzt, wenn ein Liter Wein entsteht, der 95,0 g Alkohol (H_5C_2OH) enthält? Ist die Reaktion exo- oder endotherm?

5.15 Die Zersetzung von Natriumazid verläuft nach

$2\,NaN_3(s) \rightarrow 2\,Na(s) + 3\,N_2(g)$ $\quad \Delta H = +42{,}7$ kJ/mol.

Welcher ist der ΔH-Wert, um 1,50 kg $N_2(g)$ zu erhalten? Muss Wärme zugeführt werden oder wird sie frei?

Hess-Satz

5.16 Berechnen Sie ΔH für die Reaktion

$CS_2(l) + 2\,H_2O(l) \rightarrow CO_2(g) + 2\,H_2S(g)$

mit Hilfe der Gleichungen

$H_2S(g) + \frac{3}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(l) + SO_2(g)$ $\quad \Delta H = -562{,}6$ kJ/mol
$CS_2(l) + 3\,O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\,SO_2(g)$ $\quad \Delta H = -1075{,}2$ kJ/mol

5.17 Berechnen Sie ΔH für die Reaktion

$2\,NF_3(g) + Cu(s) \rightarrow N_2F_4(g) + CuF_2(s)$

mit Hilfe von:

$2\,NF_3(g) + 2\,NO(g) \rightarrow N_2F_4(g) + 2\,ONF(g)$ $\quad \Delta H = -82{,}9$ kJ/mol
$NO(g) + \frac{1}{2}F_2(g) \rightarrow ONF(g)$ $\quad \Delta H = -156{,}9$ kJ/mol
$Cu(s) + F_2(g) \rightarrow CuF_2(s)$ $\quad \Delta H = -531{,}0$ kJ/mol

5.18 Berechnen Sie ΔH für die Reaktion

$B_2H_6(g) + 6\,Cl_2(g) \rightarrow 2\,BCl_3(g) + 6\,HCl(g)$

mit Hilfe von:

$BCl_3(g) + 3\,H_2O(l) \rightarrow H_3BO_3(s) + 3\,HCl(g)$ $\quad \Delta H = -112{,}5$ kJ/mol
$B_2H_6(g) + 6\,H_2O(l) \rightarrow 2\,H_3BO_3(s) + 6\,H_2(g)$ $\quad \Delta H = -493{,}4$ kJ/mol
$\frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}Cl_2(g) \rightarrow HCl(g)$ $\quad \Delta H = -92{,}3$ kJ/mol

5.19 Berechnen Sie ΔH für die Reaktion

$2\,P(s) + 2\,SO_2(g) + 5\,Cl_2(g) \rightarrow 2\,SOCl_2(l) + 2\,POCl_3(l)$

mit Hilfe von:

$SOCl_2(l) + H_2O(l) \rightarrow SO_2(g) + 2\,HCl(g)$ $\quad \Delta H = +10{,}3$ kJ/mol
$PCl_3(l) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow POCl_3(l)$ $\quad \Delta H = -325{,}1$ kJ/mol
$P(s) + \frac{3}{2}Cl_2(g) \rightarrow PCl_3(l)$ $\quad \Delta H = -306{,}7$ kJ/mol
$4\,HCl(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,Cl_2(g) + 2\,H_2O(l)$ $\quad \Delta H = -202{,}6$ kJ/mol

Bildungsenthalpien

5.20 Formulieren Sie die thermochemischen Gleichungen, die zu folgenden Standard-Bildungsenthalpien gehören:

a. $AgCl(s)$ $\quad -127$ kJ/mol
b. $NO_2(g)$ $\quad +33{,}8$ kJ/mol
c. $CaCO_3(s)$ $\quad -1206{,}9$ kJ/mol
d. $CS_2(l)$ $\quad +87{,}9$ kJ/mol

5.21 Verwenden Sie Standard-Bildungsenthalpien (Tab. 5.1, S. 66), um ΔH^0 für folgende Reaktionen zu berechnen:

a. $2\,H_2S(g) + 3\,O_2(g) \rightarrow 2\,H_2O(l) + 2\,SO_2(g)$
b. $Fe_2O_3(s) + 3\,H_2(g) \rightarrow 2\,Fe(s) + 3\,H_2O(g)$
c. $2\,NH_3(g) + 2\,CH_4(g) + 3\,O_2(g) \rightarrow 2\,HCN(g) + 6\,H_2O(l)$
d. Verbrennung von Methanol, $H_3COH(l)$, in $O_2(g)$ unter Bildung von $CO_2(g)$ und $H_2O(l)$.

5.22 Berechnen Sie mit Hilfe der Werte aus Tab. 5.1 (S. 66) und der Reaktionsgleichung aus Aufgabe 5.13 die Standard-Bildungsenthalpie für Hydrazin (N_2H_4).

5.23 Berechnen Sie die Standard-Bildungsenthalpie für Calciumcyanamid, $CaCN_2(s)$, mit Hilfe der Werte aus Tab. 5.1 und der Gleichung

$CaCO_3(s) + 2\,NH_3(g) \rightarrow CaCN_2(s) + 3\,H_2O(l)$
$\Delta H^0 = +90{,}1$ kJ/mol

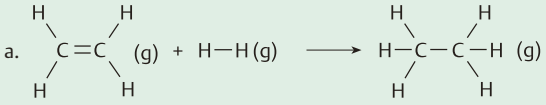
Bindungsenergien

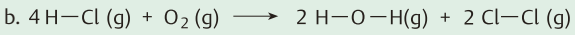
5.24 Berechnen Sie die Bildungsenthalpie für Fluorwasserstoff, HF(g), mit Hilfe der mittleren Bindungsenergien (Tab. 5.2, S. 69). Vergleichen Sie das Ergebnis mit dem Wert aus Tab. 5.1 S. 66.

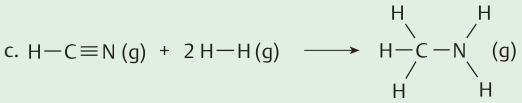
5.25 Berechnen Sie die mittlere Bindungsenergie der Xe—F-Bindung in $XeF_2(g)$ mit Hilfe der mittleren Bindungsenergien (Tab. 5.2) und der Gleichung

$XeF_2(g) + H_2(g) \rightarrow 2\,HF(g) + Xe(g)$ $\quad \Delta H = -430$ kJ/mol

5.26 Verwenden Sie mittlere Bindungsenergien (Tab. 5.2), um ΔH für folgende Reaktionen zu berechnen:

a. 

b. 

c. 

5.27 Berechnen Sie ΔH^0 für die in Aufgabe **5.26 c** genannte Reaktion mit Hilfe der Standard-Bildungsenthalpien (Tab. 5.1, S. 66). Vergleichen Sie die Ergebnisse.

6 Die Elektronenstruktur der Atome

Übersicht

6.1 Elektromagnetische Strahlung · *73*
6.2 Atomspektren · *74*
6.3 Ordnungszahl und das Periodensystem der Elemente · *77*
6.4 Wellenmechanik · *80*
6.5 Quantenzahlen · *84*
6.6 Orbitalbesetzung und die Hund-Regel · *88*
6.7 Die Elektronenstruktur der Elemente · *91*
6.8 Halb- und vollbesetzte Unterschalen · *93*
6.9 Einteilung der Elemente · *96*

Übungsaufgaben · *96*

Schlüsselworte (s. Glossar)

Elektromagnetische Strahlung
Quantentheorie
Photon (Lichtquant)
Planck-Konstante
Spektrum

Bohr-Atommodell
Schale
Grundzustand
Angeregter Zustand
Ionisierungsenergie

Röntgenstrahlung
Moseley-Gesetz

Periodensystem
Edelgase
Hauptgruppen
Nebengruppen (Übergangselemente)
Lanthanoide
Actinoide

Unschärferelation
de Broglie-Beziehung

Zusammenfassung

Elektromagnetische Strahlen breiten sich mit der Lichtgeschwindigkeit c aus und können je nach Experiment als Welle oder als Teilchenstrahl aufgefasst werden. Die Wellen werden durch ihre *Wellenlänge* λ und ihre *Frequenz* ν charakterisiert, die miteinander in Beziehung stehen: $c = \lambda \cdot \nu$. Die Teilchen heißen *Lichtquanten* oder *Photonen* und haben eine definierte Energie E; E ist proportional zur Frequenz:

$$E = h \cdot \nu$$

h ist die *Planck-Konstante*.

Wenn Gase oder Dämpfe von chemischen Substanzen hoch erhitzt oder einer elektrischen Entladung ausgesetzt werden, leuchten sie. Das emittierte Licht lässt sich in ein *Linienspektrum* zerlegen; das Licht jeder Linie hat eine definierte Wellenlänge. Jedes Element weist ein charakteristisches Linienspektrum auf.

Das *Bohr-Atommodell* für das Wasserstoff-Atom kann das Linienspektrum des Wasserstoffs erklären. In diesem Modell kreist das Elektron um den Atomkern, es kann jedoch nur auf ganz bestimmten Bahnen umlaufen. In jeder Bahn kommt dem Elektron eine bestimmte Energie zu, die für die innerste Bahn am niedrigsten ist. Wenn das Elektron von einer äußeren auf eine weiter innen liegende Bahn springt, wird die Energiedifferenz der Bahnen als ein Lichtquant abgestrahlt.

Auch das Elektron ist je nach Experiment als Teilchen oder als Welle aufzufassen. Seine Wellenlänge λ folgt aus der *de Broglie-Beziehung*:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$$

$m \cdot v$ ist der Impuls des Elektrons.

Nach der *Heisenberg-Unschärferelation* kann man von kleinen Teilchen wie Elektronen nie gleichzeitig Ort und Impuls bestimmen; dies steht im Widerspruch zum Bohr-Modell. Ein Elektron in einem Kasten wird ebenso wie ein Elektron in einem Atom besser als stehende Welle beschrieben; mathematisch dient dazu die *Wellenfunktion* ψ. Jede stehende Welle hat eine definierte Energie und besitzt charakteristische *Knotenflächen*. Die Ladungsdichte des Elektrons ist proportional zu ψ^2 und beträgt null auf den Knotenflächen. Die stehende Welle eines Elektrons in einem Atom heißt *Orbital*. Zu ihrer Berechnung dient die *Schrödinger-Gleichung*.

Jedes Orbital wird durch drei *Quantenzahlen* bezeichnet und hat eine charakteristische Gestalt für die Ausdehnung der Ladungsdichte. Die *Hauptquantenzahl* n bezeichnet die Schale des Elektrons. n ist ganzzahlig positiv: 1, 2, 3, ... Die *Nebenquantenzahl* l bezeichnet die Unterschale und bestimmt die Gestalt des Orbitals. l hängt von n ab: l = 0,1, ... (n – 1). Anstelle der l-Werte 0, 1, 2, 3 dienen auch die Bezeichnungen *s, p, d, f*. Die *Magnetquantenzahl* m erfasst die Orientierung des Orbitals innerhalb der Unterschale. m kann die Werte $-l$ bis $+l$ annehmen.

Ein Elektron ist ein kleiner Magnet, was (als Teilchen aufgefasst) als Drehung um seine eigene Achse, den *Spin*, gedeutet wird. Der Spin wird durch eine vierte Quantenzahl, die *Spinquantenzahl* s bezeichnet, welche die Werte $-\frac{1}{2}$ und $+\frac{1}{2}$ annehmen kann.

Nach dem *Pauli-Prinzip* müssen sich die Elektronen in der Elektronenhülle eines Atoms in mindestens einer der vier Quantenzahlen unterscheiden.

Die *Elektronenkonfiguration* eines Atoms kann nach dem Aufbauprinzip abgeleitet werden, indem ein Elektron nach dem anderen zugefügt wird, und dieses das jeweils energetisch niedrigste noch verfügbare Orbital besetzt. Bei entarteten (energiegleichen) Orbitalen wird nach der *Hund-Regel* jedes Orbital zunächst nur

mit einem Elektron besetzt. Wenn ungepaarte Elektronen vorhanden sind, ist ein Stoff *paramagnetisch*, wenn alle Elektronen gepaart sind, ist er *diamagnetisch*.

Die Ordnungszahl eines Elements kann nach dem *Moseley-Gesetz* aus dem Röntgenspektrum bestimmt werden. Die Einordnung der Elemente in das *Periodensystem* erfolgt nach der Ordnungszahl. Einander chemisch ähnliche Elemente stehen untereinander und haben die gleiche Anzahl an Elektronen in der äußeren Schale; sie bilden eine *Gruppe*. Je nachdem, in welche Unterschale das beim Aufbau zuletzt hinzugekommene Elektron gekommen ist, unterscheidet man: *Hauptgruppen* bei *s*- und *p*-Unterschalen; *Nebengruppen* (Übergangsmetalle) bei *d*-Unterschalen; *Lanthanoide* und *Actinoide* bei *f*-Unterschalen. *Edelgase* haben die Elektronenkonfiguration ns^2np^6 (außer Helium, das $1s^2$ hat); diese Konfiguration zeichnet sich durch eine besondere Stabilität aus.

In Kapitel 2 (S. 36) haben wir das Modell kennengelernt, nach dem ein Atom aus einem positiv geladenen Kern und ihn umgebenden Elektronen aufgebaut ist. In diesem Kapitel befassen wir uns mit der Anzahl, Verteilung und Energie der Elektronen im Atom. Diese beherrschen die chemischen Eigenschaften des Atoms.

Vieles über die Elektronenstruktur in Atomen weiß man aufgrund von Experimenten mit elektromagnetischer Strahlung, der wir uns zunächst zuwenden wollen.

Wellenfunktion
Orbital
Ladungsdichte
Schrödinger-Gleichung
Knotenfläche

Hauptquantenzahl
Nebenquantenzahl
Magnetquantenzahl
Spinquantenzahl

Ausschließungsprinzip (Pauli-Prinzip)
Unterschale

Hund-Regel
Elektronenkonfiguration
Paramagnetische Substanz
Diamagnetische Substanz

Valenzelektronen
Valenzschale
Innere Schale

Aufbauprinzip

6.1 Elektromagnetische Strahlung

Zu den elektromagnetischen Strahlen gehören Radiowellen, Infrarotstrahlung, Licht, Röntgenstrahlen und γ-Strahlen. Man kann sie als Wellenbewegungen auffassen, die sich im Raum fortpflanzen. Folgende Größen dienen zu ihrer Charakterisierung (vgl. Abb. 6.1):

- Die **Wellenlänge** λ.
- Die **Amplitude** *A*. Die **Intensität** (Helligkeit) einer Strahlung ist proportional zu A^2.
- Die **Ausbreitungsgeschwindigkeit** ist für elektromagnetische Wellen unabhängig von der Wellenlänge. Sie wird **Lichtgeschwindigkeit** genannt und beträgt im Vakuum $c = 2{,}9979 \cdot 10^8$ m/s.
- Die **Frequenz** ν entspricht der Zahl der Wellen, die an einem gegebenen Ort in jeder Sekunde vorbeikommen. Die SI-Einheit für die Frequenz ist das Hertz (Symbol Hz); $1\,\text{Hz} = 1\,\text{s}^{-1}$.

Lichtgeschwindigkeit:
$c = 2{,}99792458 \cdot 10^8$ m/s
oder rund 300000 km/s

Zwischen Ausbreitungsgeschwindigkeit, Wellenlänge und Frequenz gilt im Vakuum die Beziehung

$$c = \lambda \cdot \nu \qquad (6.1)$$

Das Spektrum der elektromagnetischen Strahlung ist in Abb. 6.2 gezeigt. Radiowellen haben sehr große Wellenlängen, γ-Strahlen aus dem radioaktiven Zerfall von Atomkernen sehr kleine Wellenlängen. Sichtbares Licht hat Wellenlängen zwischen 380 und 780 nm (1 Nanometer = 10^{-9} m). Licht mit einer bestimmten Wellenlänge ist *monochromatisch* und hat eine bestimmte Farbe (Abb. 6.2); polychromatisches Licht, bei dem alle Wellenlängen zwischen 380 und 780 nm vertreten sind, ist weiß.

Mit der Beschreibung der elektromagnetischen Strahlung als Wellenbewegung werden viele ihrer Eigenschaften erfolgreich erfasst. Es gibt jedoch andere Eigenschaften, die sich nur verstehen lassen, wenn man die Strahlung als Teilchenstrom beschreibt. Max Planck stellte 1900 die **Quantentheorie** vor.

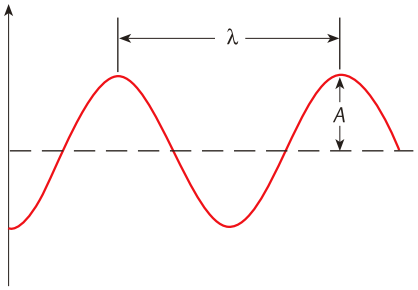


Abb. 6.1 Wellenlänge und Amplitude *A* einer Welle.

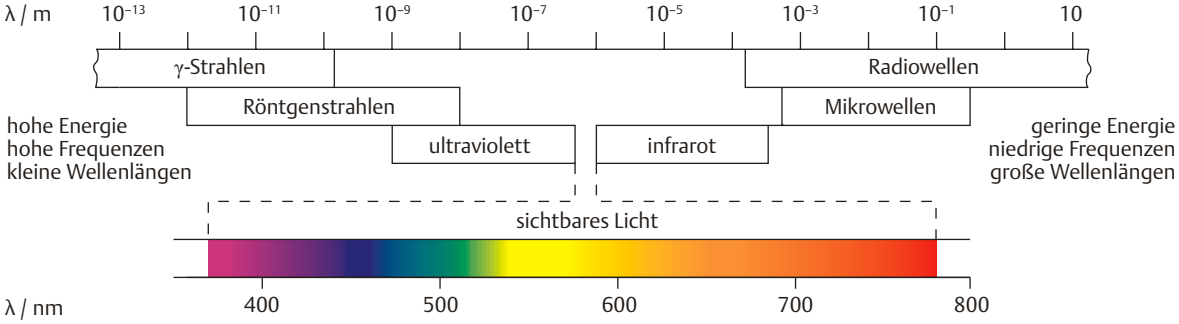


Abb. 6.2 Spektrum der elektromagnetischen Strahlung, auf logarithmischer Skala (ausgenommen der Ausschnitt für das sichtbare Licht).

Planck-Beziehung:

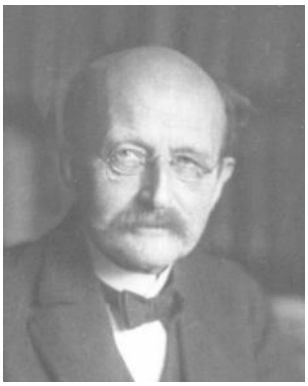
$E = h \cdot \nu$ (6.2)

Planck-Konstante:

$h = 6{,}62607 \cdot 10^{-34}\ \mathrm{J \cdot s}$

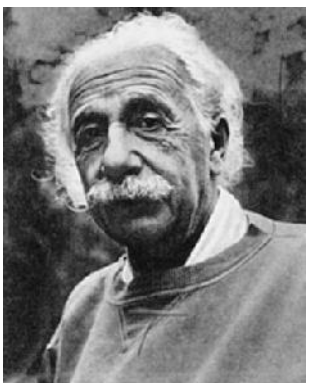
Danach kann Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung nur in definierten Portionen absorbiert oder abgestrahlt werden. Die einzelne Energieportion nennen wir ein **Quant**. Der Energiebetrag E eines Quants ist proportional zur Frequenz der Strahlung. Die Proportionalitätskonstante h ist die *Planck-Konstante*.

Zu einer Strahlung mit hoher Frequenz ν (und kleiner Wellenlänge) gehören energiereiche Quanten. Ein einzelnes Quant kann man sich nach Albert Einstein (1905) als Teilchen vorstellen, das sich mit Lichtgeschwindigkeit fortbewegt; man nennt es ein **Photon**.



Max-Planck-Gesellschaft

Max Planck
* 1858 Kiel
† 1947 Göttingen



Deutsches Museum, München

Albert Einstein
* 1879 Ulm
† 1955 Princeton/New Jersey

Beispiel 6.1

Welche Energie hat ein Quant von:

a. rotem Licht der Wellenlänge 700 nm?

b. violettem Licht der Wellenlänge 400 nm?

Zuerst berechnen wir mit Hilfe von Gleichung (6.1) die zugehörige Frequenz des Lichts, und damit berechnen wir mit Gleichung (6.2) die Energie eines Quants:

a. $\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3{,}00 \cdot 10^{8}\ \mathrm{m \cdot s^{-1}}}{700 \cdot 10^{-9}\ \mathrm{m}} = 4{,}29 \cdot 10^{14}\ \mathrm{s^{-1}}$

$E = h \cdot \nu = 6{,}63 \cdot 10^{-34}\ \mathrm{J\,s} \cdot 4{,}29 \cdot 10^{14}\ \mathrm{s^{-1}} = 2{,}84 \cdot 10^{-19}\ \mathrm{J}$

b. $\nu = \frac{3{,}00 \cdot 10^{8}\ \mathrm{m \cdot s^{-1}}}{400 \cdot 10^{-9}\ \mathrm{m}} = 7{,}50 \cdot 10^{14}\ \mathrm{s^{-1}}$

$E = 6{,}63 \cdot 10^{-34}\ \mathrm{J\,s} \cdot 7{,}50 \cdot 10^{14}\ \mathrm{s^{-1}} = 4{,}97 \cdot 10^{-19}\ \mathrm{J}$

6.2 Atomspektren

Licht wird beim Durchgang durch ein Prisma abgelenkt. Das Ausmaß der Ablenkung hängt von der Wellenlänge ab; je kleiner die Wellenlänge, desto stärker die Ablenkung. Im weißen Licht kommen alle Wellenlängen des sichtbaren Spektralbereichs vor. Durch ein Prisma wird weißes Licht zu einem Streifen gedehnt, den wir *kontinuierliches Spektrum* nennen. In dem Spektrum sehen wir die Farben des Regenbogens, die ohne scharfe Grenzen ineinander übergehen.

Beim Erhitzen von Gasen oder Dämpfen chemischer Substanzen mit einer Flamme oder einer elektrischen Entladung kommt es zu einem Leuchten. Wird das abgestrahlte Licht durch ein Prisma geleitet, so wird ein *Linienspektrum* beobachtet (Abb. 6.3). Das Spektrum besteht aus einer begrenzten Anzahl von

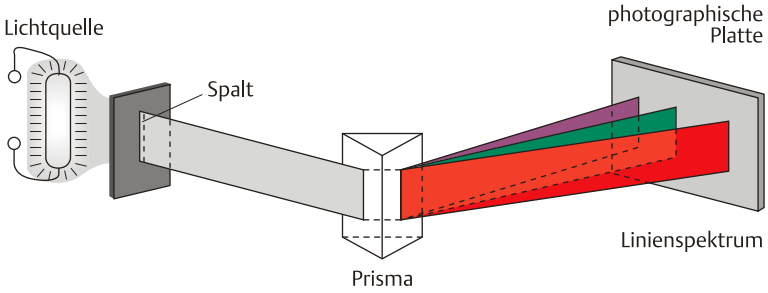


Abb. 6.3 Erzeugung eines Linienspektrums.

scharf begrenzten, farbigen Linien; jede von ihnen entspricht einer eigenen, definierten Wellenlänge. Jedes zum Leuchten angeregte Element zeigt ein charakteristisches, eigenes Spektrum.

Die Frequenzen, die den Linien im sichtbaren Bereich des Spektrums von Wasserstoff entsprechen, erfüllen folgende Gleichung:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = 3{,}289 \cdot 10^{15} \cdot \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right) \quad s^{-1} \qquad n = 3,4,5,\ldots \tag{6.3}$$

Diese Gleichung wurde nach experimentellen Befunden von J. J. Balmer 1885 aufgestellt. Sie basiert auf keinerlei Theorie über den Atombau; die Bedeutung der Variablen n war unklar. Die Serie sichtbarer Spektrallinien, die durch die Balmer-Gleichung erfasst wird, nennt man *Balmer-Serie*.

6.2.1 Das Bohr-Atommodell

Mit der 1913 von Niels Bohr entwickelten Theorie über die Elektronenstruktur des Wasserstoff-Atoms kann das beobachtete Linienspektrum für dieses Element erklärt werden. Das Wasserstoff-Atom besteht aus einem Elektron und einem Atomkern, der nur ein Proton enthält. Nach der Bohr-Theorie gilt Folgendes:

- Das Elektron des Wasserstoff-Atoms kann sich nur auf bestimmten Kreisbahnen aufhalten. Die Bahnen werden auch **Energieniveaus, Energiezustände, Energieterme** oder **Schalen** genannt. Die Bahnen sind konzentrisch um den Atomkern angeordnet. Jede Bahn wird mit einem Buchstaben (*K, L, M, N* …) oder einer Zahl n = 1, 2, 3, 4, … bezeichnet.
- Jede Elektronenbahn hat einen festgelegten Radius. Die Radien der Bahnen wachsen mit n^2 an. Die innerste Bahn mit n = 1 hat einen Radius von 53 pm, die zweite einen Radius von 4 · 53 pm usw. Der Wert von 53 pm wird als Bohrscher Radius a_0 bezeichnet (Abb. 6.4).
- Für jede Bahn, auf der das Elektron den Atomkern umkreist, hat das Elektron eine bestimmte Energie. Auf der *K*-Schale (n = 1), die dem Atomkern am nächsten ist, kommt dem Elektron die geringste Energie zu. Um das Elektron auf eine weiter außen liegende Bahn zu bringen, muss ihm Energie zugeführt werden, da Arbeit gegen die elektrostatische Anziehungskraft zwischen positiv geladenem Kern und negativ geladenem Elektron geleistet werden muss. Die Energie eines Elektrons darf keine Werte annehmen, die es auf einen Ort zwischen den erlaubten Bahnen bringen würde.
- Wenn sich das Elektron auf der innersten Bahn befindet und die geringste Energie hat, so sagen wir, das Atom befindet sich im **Grundzustand**. Durch Zufuhr von Energie kann das Elektron auf eine größere Bahn springen und einen höheren Energiezustand annehmen; diesen nennen wir **angeregten Zustand**.

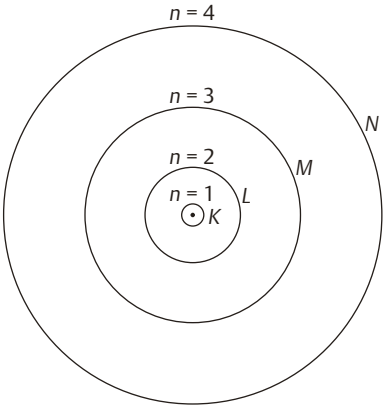


Abb. 6.4 Bahngrößen nach dem Atommodell von Bohr. Die Radien der Bahnen sind proportional zu n^2.

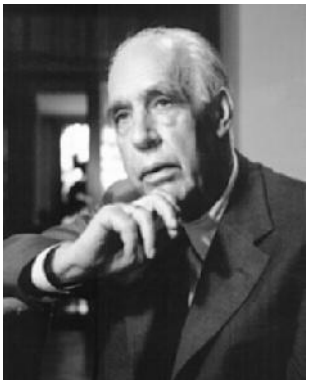
- Wenn das Elektron von einem angeregten Zustand auf eine weiter innen liegende Bahn springt, wird ein definierter Energiebetrag freigesetzt und in Form eines Lichtquants emittiert. Der Energiebetrag entspricht der Differenz der Energien des höheren und des niedrigeren Energiezustands. Dem Lichtquant entspricht gemäß Gleichung (6.2) (S. 74) eine bestimmte Frequenz (und Wellenlänge), es trägt zu einer charakteristischen Spektrallinie bei. Andere Spektrallinien gehören zu Elektronensprüngen zwischen anderen Energieniveaus.

Durch Gleichsetzen der elektrostatischen Anziehungskraft zwischen Atomkern und Elektron mit der Zentrifugalkraft des kreisenden Elektrons konnte Bohr die Energie E_n berechnen, die das Elektron in der n-ten Bahn hat. In vereinfachter Form lautet die Gleichung:

$$E_n = -\frac{2{,}179 \cdot 10^{-18}}{n^2} \text{ J} \qquad n = 1,2,3,\ldots$$

Wenn ein Elektron von einer äußeren Bahn mit $n = n_2$ und Energie E_2 auf eine weiter innen liegende Bahn mit $n = n_1$ und Energie E_1 springt, dann wird die überschüssige Energie als Lichtquant abgestrahlt:

$$\begin{aligned} h \cdot \nu &= E_2 - E_1 \\ &= -2{,}179 \cdot 10^{-18} \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2}\right) \text{ J} \\ \nu &= -\frac{2{,}179 \cdot 10^{-18}}{h} \cdot \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2}\right) \text{ s}^{-1} \\ &= 3{,}289 \cdot 10^{15} \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \text{ s}^{-1} \end{aligned} \qquad (6.4)$$



Gesellschaft Deutscher Chemiker

Niels Bohr
* 1885 Kopenhagen
† 1962 Kopenhagen

Für alle Sprünge aus höheren Bahnen auf die zweite Bahn ($n_1 = 2$) wird aus Gleichung (6.4) die Balmer-Gleichung (6.3) (S. 75). Für Sprünge auf die Bahn $n_1 = 1$ werden Lichtquanten mit höherer Energie, d. h. Licht höherer Frequenzen emittiert; die zugehörigen Spektrallinien der *Lyman-Serie* liegen im ultravioletten Bereich des Spektrums. Die Linien der *Paschen-Serie* rühren von Elektronensprüngen auf die dritte Bahn ($n_1 = 3$) her, sie haben niedrigere Frequenzen und erscheinen im infraroten Teil des Spektrums. Die Zusammenhänge sind in Abb. 6.5 veranschaulicht.

Beispiel 6.2

Welche Frequenz und Wellenlänge im Spektrum des Wasserstoff-Atoms entspricht dem Elektronenübergang von der Bahn $n_2 = 3$ auf $n_1 = 2$?

$$\nu = 3{,}289 \cdot 10^{15} \cdot \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2}\right) \text{s}^{-1} = 4{,}568 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{2{,}998 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{4{,}568 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}} = 6{,}563 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 656{,}3 \text{ nm}$$

Durch Zufuhr von Energie passenden Betrages (Anregungsenergie) kann das Elektron von einer inneren auf eine weiter außen liegende Bahn befördert werden. Die völlige Abtrennung des Elektrons vom Atom entspricht dem Sprung auf eine unendlich große Bahn, d. h. $n_2 = \infty$. Setzt man diesen Wert in Gleichung (6.4) ein, so erhält man

$$\nu = 3{,}289 \cdot 10^{15} \cdot \frac{1}{n_1^2} \text{ s}^{-1} \qquad (6.5)$$

Die zugehörige Energie $E = h \cdot \nu$ ist die **Ionisierungsenergie** aus der Bahn n_1.

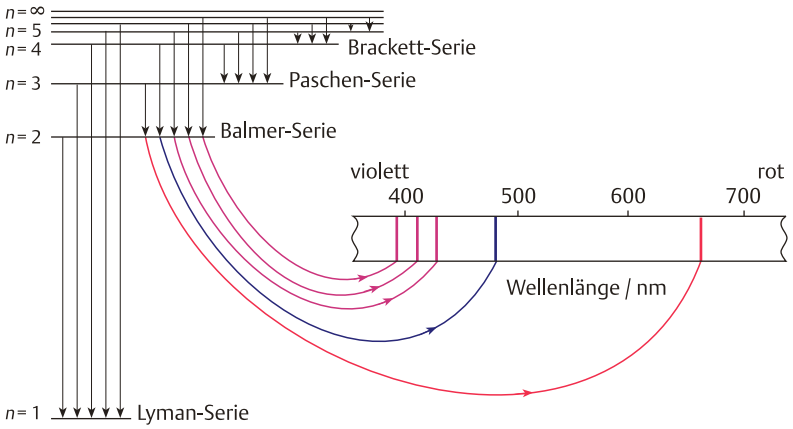


Abb. 6.5 Zusammenhang zwischen den Elektronenübergängen im Wasserstoff-Atom und den Linien im Spektrum.

Mit der Bohr-Theorie kann das beobachtete Spektrum des Wasserstoff-Atoms exakt berechnet werden. Bei Atomen mit mehreren Elektronen ist die Theorie nicht so erfolgreich. Das Bohr-Atommodell musste deshalb modifiziert werden.

6.3 Ordnungszahl und das Periodensystem der Elemente

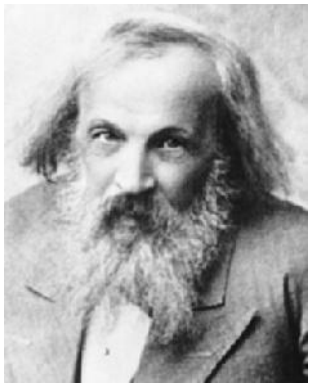
Anfang des 19. Jahrhunderts wurden den Chemikern die Ähnlichkeiten der chemischen und physikalischen Eigenschaften zwischen einigen Elementen bewusst. Zwischen 1817 und 1829 veröffentlichte Johann W. Döbereiner Vergleiche über die Eigenschaften von Elementgruppen, die er Triaden nannte (Lithium-Natrium-Kalium; Calcium-Strontium-Barium; Schwefel-Selen-Tellur; Chlor-Brom-Iod). Die Elemente jeder Triade sind einander ähnlich und die relative Atommasse des jeweils zweiten Elements ist ungefähr der Mittelwert aus den Atommassen der anderen beiden. 1863 – 1866 schlug John A. R. Newlands das „Oktavengesetz“ vor: Wenn die Elemente nach steigender relativer Atommasse geordnet werden, dann ist das achte Element dem ersten ähnlich, das neunte dem zweiten usw. Weil die tatsächlichen Verhältnisse jedoch komplizierter sind, erschien das Oktavengesetz gekünstelt und wurde zunächst nicht ernst genommen.

Die moderne Einteilung der Elemente geht auf die Arbeiten von Julius Lothar Meyer (1869) und Dmitri Mendelejew (1869) zurück. Sie schlugen ein Periodengesetz vor: Wenn die Elemente nach zunehmender Atommasse geordnet werden, tauchen Ähnlichkeiten in den Eigenschaften periodisch auf. Mendelejew ordnete die Elemente so, dass ähnliche Elemente in senkrechten Spalten zusammenstehen; die Spalten werden **Gruppen** genannt.

Damit in allen Fällen ähnliche Elemente untereinander zu stehen kommen, musste Mendelejew einige Felder seines Periodensystems für noch nicht entdeckte Elemente frei lassen. Auf der Basis seines Systems machte er Voraussagen über die Eigenschaften von drei der fehlenden Elemente. Die später entdeckten Elemente Scandium, Gallium und Germanium entsprachen weitgehend diesen Voraussagen und bestätigten die Richtigkeit des Periodensystems. Die Existenz der Edelgase (Helium, Neon, Argon, Krypton, Xenon, Radon) wurde von Mendelejew nicht vorhergesehen. Als sie 1892 – 1898 entdeckt wurden, fügten sie sich jedoch zwanglos in das Periodensystem ein.

Ein Problem stellten die drei Elementpaare Argon-Kalium, Cobalt-Nickel und Tellur-Iod dar. Aufgrund der Atommasse sollte Iod zum Beispiel das 52. und Tellur das 53. Element sein. Damit sie jedoch in die Gruppen der ihnen ähn-

Lothar Meyer
* 1830 Varel/Oldenburg
† 1895 Tübingen



Dmitri Mendelejew
* 1834 Tobolsk/Sibirien
† 1907 St. Petersburg

Gesellschaft Deutscher Chemiker

lichen Elemente kamen, mussten diese Elemente in umgekehrter Reihenfolge in das System eingefügt werden. Allmählich kam man zur Überzeugung, dass eine andere Größe als die Atommasse die Periodizität bedingt. Diese Größe musste direkt mit der Ordnungszahl zusammenhängen, die zu jener Zeit nur die Seriennummer im Periodensystem war.

6.3.1 Das Moseley-Gesetz

Das Problem wurde 1913 – 1914 von Henry G. J. Moseley gelöst. Wenn Kathodenstrahlen (Elektronen) mit einer Hochspannung gegen eine Anode beschleunigt werden, kommt es zur Ausstrahlung von Röntgenstrahlen (Abb. 6.6). Die *Röntgenstrahlung* kann in ein Spektrum je nach Wellenlänge zerlegt werden; dabei wird ein Linienspektrum beobachtet, das sich photographisch registrieren lässt. Je nach Element, das als Anoden-Material verwendet wird, erhält man ein anderes Spektrum, das aus einigen wenigen Linien besteht.

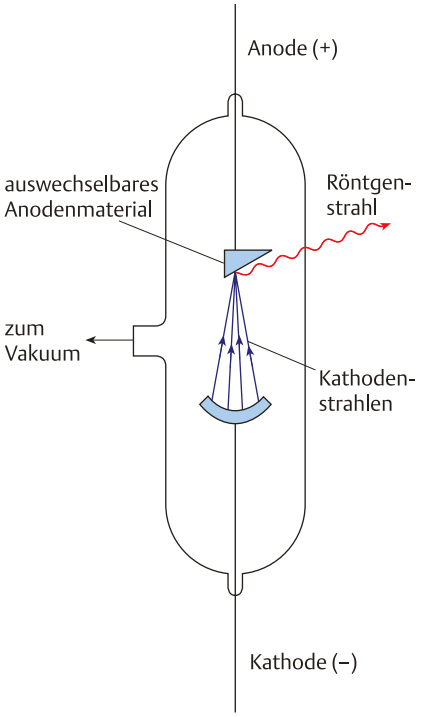


Abb. 6.6 Röntgenröhre.

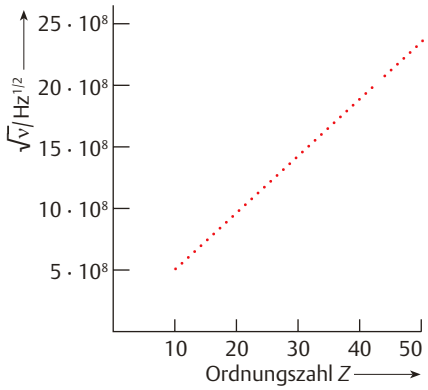


Abb. 6.7 Zusammenhang zwischen Ordnungszahl und Frequenz von charakteristischen Linien im Röntgenspektrum.

Moseley untersuchte die Röntgenspektren von 38 Elementen mit den Ordnungszahlen 13 (Aluminium) bis 79 (Gold). Für jeweils eine bestimmte Linie des Spektrums fand er eine lineare Beziehung zwischen der Wurzel aus der zugehörigen Frequenz und der Ordnungszahl des Elements (Abb. 6.7).

Mit Hilfe der Röntgenspektren konnte Moseley für jedes Element die richtige Ordnungszahl bestimmen. Er bestätigte die richtige Einordnung der Elemente, die aufgrund der Atommassen in anderer Reihenfolge stehen sollten. Er stellte fest, dass 14 Elemente in der Serie von $_{58}$Ce bis $_{71}$Lu stehen müssen, und dass diese dem Lanthan folgen müssen. Moseleys Diagramm zeigte auch das Fehlen von vier unbekannten Elementen mit den Nummern 43, 61, 72 und 75. Aufgrund der Moseleyschen Arbeiten wurde das Ordnungsprinzip des Periodensystems neu definiert: Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Elemente sind eine Funktion der *Ordnungszahl*.

Die von Moseley bestimmten Ordnungszahlen stimmten etwa mit den Kernladungszahlen überein, die Rutherford nach den Streuexperimenten mit α-Strahlen berechnet hatte. Moseley stellte deshalb fest: „Im Atom gibt es eine fundamentale Größe, die in regelmäßigen Schritten von einem Element zum anderen zunimmt. Diese Größe kann nur die positive Ladung des Atomkerns sein." Die Ladungszahl des Kerns ist somit identisch mit der Ordnungszahl Z des Elements.

Röntgenstrahlen sind elektromagnetische Strahlen mit erheblich kürzerer Wellenlänge, d. h. mit höherer Frequenz als sichtbares Licht (vgl. Abb. 6.2, S. 74). Die vom Anodenmaterial der Röntgenröhre ausgehende Röntgenstrahlung stammt, ähnlich wie das vom Wasserstoff-Atom emittierte Licht, von Elektronensprüngen in den Atomen. Die energiereichen Kathodenstrahlen schlagen Elektronen aus inneren Schalen der Atome des Anodenmaterials heraus. Elektronen, die anschließend unter Energieabgabe aus äußeren Schalen auf die freien Plätze der inneren Schalen springen, geben Anlass zur Röntgenemission. Bei einem Sprung von einer äußeren Schale auf die *K*-Schale wird ein relativ hoher Energiebetrag freigesetzt, die Frequenz der zugehörigen Röntgenstrahlung ist dementsprechend hoch. Die Energieabgabe eines solchen Elektronenübergangs ist proportional zum Quadrat der Ladung des Atomkerns (Z^2) und erklärt das Moseley-Gesetz.

6.3.2 Einteilung des Periodensystems

Das Periodensystem der Elemente in seiner heute gebräuchlichen Form ist auf einem Auslegefaltblatt am Ende des Buches zu finden. Die Elemente sind fortlaufend nach ihrer Ordnungszahl aufgeführt. Chemisch einander ähnliche Elemente stehen jeweils in einer Spalte untereinander. Diese senkrechten Spalten heißen **Gruppen**. Eine waagrechte Reihe heißt **Periode**. Die Perioden sind un-

terschiedlich lang. Die erste Periode enthält nur zwei Elemente, Wasserstoff und Helium. In den nächsten zwei Perioden stehen je acht Elemente, dann folgen zwei Perioden mit je 18 Elementen und schließlich folgen Perioden mit 32 Elementen.

Zugunsten einer besseren Übersichtlichkeit stehen die Elemente mit den Ordnungszahlen 57 bis 71 unter den anderen Elementen als „Fußnote“. Sie werden **Lanthanoide** oder **seltene Erden** genannt, und sie gehören eigentlich in die 6. Periode, zwischen die Elemente Barium ($Z = 56$) und Hafnium ($Z = 72$). Entsprechendes gilt für die Elemente Nr. 89 bis 103, die **Actinoide**, die dem Element Radium ($Z = 88$) folgen. Sie werden als zweite Fußnote unter die Lanthanoide geschrieben.

Zur Nummerierung der Gruppen sind leider mehrere Bezeichnungsweisen in Gebrauch (Abb. 6.8). Nach Richtlinien der IUPAC (Internationale Union für reine und angewandte Chemie) sind die Gruppen von 1 bis 18 mit arabischen Ziffern durchzunummerieren; die Elemente F, Cl, Br … stellen danach zum Beispiel die Gruppe 17 dar. Bei dieser Nummerierung werden die Lanthanoide und Actinoide nicht berücksichtigt. Die Nummerierung von 1 bis 18 hat einige Nachteile und lässt bei manchen Gruppen nicht direkt den Zusammenhang zwischen chemischen Eigenschaften und Gruppennummer erkennen. Diese Art der Nummerierung hat sich deshalb noch nicht vollständig durchgesetzt.

Bei der Nummerierung mit römischen Ziffern gemäß der obersten Zeile in Abb. 6.8 folgen auf die Gruppen IA und IIA die Gruppen IIIB, IVB usw.; die Gruppen 8, 9 und 10 werden zu einer Gruppe VIIIB zusammengefasst, dann folgen IB und IIB und schließlich IIIA, IVA usw. Bei dieser Bezeichnungsweise sind die **Hauptgruppen** mit A und die **Nebengruppen**, auch **Übergangselemente** oder **Übergangsmetalle** genannt, mit B bezeichnet.

Die historisch älteste und in Europa lange Zeit übliche Bezeichnungsweise steht in der zweiten Zeile von Abb. 6.8. Sie geht auf das Periodensystem von Mendelejew zurück, obwohl Mendelejew selbst keine A- und B-Bezeichnungen verwendet hat.

Zur eindeutigen Bezeichnung kann man die neue Nummerierung (1 bis 18) verwenden. Wir werden uns jedoch der ebenfalls eindeutigen und weiterhin gebräuchlichen Bezeichnungen I., II., III., … Hauptgruppe und III., IV., … Nebengruppe bedienen. Für manche Gruppen gibt es auch Namen, von denen einige häufig benutzt werden (Tab. 6.1).

Das Periodensystem der Elemente ist das Alphabet der Chemiker. Wer mit Chemie zu tun hat, muss die Namen aller Elemente, ihre Symbole und ihre Stellung im Periodensystem kennen. Wer das Alphabet nicht auswendig kann, ist Analphabet.

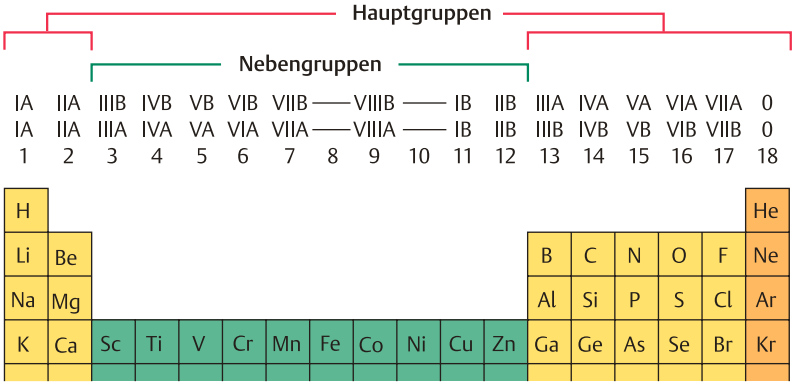


Abb. 6.8 Verschiedene Arten zur Nummerierung der Gruppen des Periodensystems der Elemente.

Henry G.J. Moseley
* 1887 Weymouth/England
† 1915 Gallipoli/Türkei

Tab. 6.1 Namen für einige Gruppen des Periodensystems.

Name	Hauptgruppen-Nummer	IUPAC Gruppen-Nummer
Edelgase	0	18
Alkalimetalle	I	1
Erdalkalimetalle	II	2
Erdmetalle, Triele	III	13
Tetrele	IV	14
Pentele, Pnictogene, Pnicogene, Pnictide	V	15
Chalkogene	VI	16
Halogene	VII	17

Eine Stufenlinie (vgl. Periodensystem auf dem Auslegefaltblatt am Ende des Buches) trennt die **Metalle** von den **Nichtmetallen**. Metalle zeichnen sich durch metallischen Glanz, Verformbarkeit und hohe Leitfähigkeit für Elektrizität und Wärme aus. Die Grenzlinie zu den Nichtmetallen ist nicht scharf. Die Elemente an der Grenzlinie werden zuweilen **Halbmetalle** oder **Metalloide** genannt; ihre Eigenschaften stehen zwischen denen von Metallen und Nichtmetallen.

6.4 Wellenmechanik

In den Jahren 1900 – 1905 wurde die Quantentheorie des Lichts von Max Planck und Albert Einstein entwickelt. Das Neue an dieser Theorie war die Beschreibung des Lichts als Strahlen von Teilchen, den *Photonen*. Nach wie vor lassen sich manche Eigenschaften des Lichtes besser durch das Modell der Lichtwellen erklären. Je nachdem, welches Modell zur Erklärung eines gegebenen Sachverhalts besser geeignet ist, fassen wir Licht als Welle oder als Teilchenstrahl auf. Man spricht vom Welle-Teilchen-Dualismus oder von der dualistischen Natur des Lichtes. Diese Bezeichnung ist irreführend, denn sie suggeriert, Licht sei mal Welle, mal Teilchen; in Wahrheit ist nur unsere modellhafte Beschreibung des Lichtes dualistisch, d. h. unsere heutigen Theorien sind nicht gut genug, um die Eigenschaften des Lichtes mit einem einzigen Modell zu erfassen.

So wie Licht als Teilchenstrahl aufgefasst werden kann, gilt umgekehrt auch, dass jeder Strahl von beliebigen Teilchen als Welle beschrieben werden kann. In diesem Fall wurde die Erkenntnis in der umgekehrten Reihenfolge wie beim Licht gewonnen. Bei den anfänglichen Experimenten mit Elektronen wurde dieses nur als geladenes Teilchen angesehen; die Beschreibung bewegter Elektronen als Welle folgte später.

6.4.1 Die De-Broglie-Beziehung

Louis duc de Broglie
* 1892 Dieppe/Normandie
† 1987 Louveciennes/Île-de-France

Die Beschreibung von Elektronen und anderen Teilchen als Welle geht auf Louis de Broglie (1924) zurück. Die Energie E eines Photons steht mit der Lichtfrequenz über die Planck-Gleichung (6.2) (S. 74) $E = h\nu$ in Beziehung. Ersetzt man gemäß Gleichung (6.1) die Frequenz durch $\nu = c/\lambda$, so ergibt sich:

$$E = h\frac{c}{\lambda}$$

Mit der Einstein-Gleichung $E = mc^2$, wobei m die effektive Masse des Photons ist, erhält man:

$$mc^2 = h\frac{c}{\lambda}$$

$$\lambda = \frac{h}{mc} \qquad (6.6)$$

Nach de Broglie kann nicht nur einem mit der Lichtgeschwindigkeit c fliegenden Photon, sondern auch jedem anderen fliegenden Teilchen eine Wellenlänge zugeordnet werden:

Wellenlänge eines fliegenden Teilchens („De-Broglie-Wellenlänge“)

$$\lambda = \frac{h}{mv} \qquad (6.7)$$

Impuls = mv

Dabei ist m die Masse und v die Geschwindigkeit des Teilchens. Das Produkt mv nennt man den *Impuls*.

Jedes bewegte Objekt kann als Welle aufgefasst werden. Bei gewöhnlichen Objekten sind die zugehörigen Wellenlängen so extrem klein, dass die Wellen-

eigenschaften nicht nachweisbar sind. Bei Elektronen und anderen Teilchen mit sehr kleinen Massen ist dies anders, ihre Wellenlängen können experimentell bestimmt werden.

Beispiel 6.3

Welche Wellenlänge entspricht:

a. einem Tennisball mit einer Masse von 50 g, der mit 30 m/s (108 km/h) fliegt?

b. einem Elektron, das auf der ersten Bahn im Wasserstoff-Atom nach der Bohr-Theorie mit $2{,}19 \cdot 10^6$ m/s fliegt ($m = 9{,}11 \cdot 10^{-28}$ g)?

a. $\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6{,}63 \cdot 10^{-34}\ \text{kg} \cdot \text{m}^2\text{s}^{-1}}{0{,}05\ \text{kg} \cdot 30\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}} = 4{,}42 \cdot 10^{-34}\ \text{m}$

b. $\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6{,}63 \cdot 10^{-34}\ \text{kg} \cdot \text{m}^2\text{s}^{-1}}{9{,}11 \cdot 10^{-31}\ \text{kg} \cdot 2{,}19 \cdot 10^6\ \text{ms}^{-1}} = 3{,}32 \cdot 10^{-10}\ \text{m} = 332\ \text{pm}$

Die Wellenlänge des Tennisballs ist unmessbar klein. Die Wellenlänge des Elektrons ist hingegen mit der von Röntgenstrahlen vergleichbar. Sie ist genauso lang wie seine Umlaufbahn auf der ersten Bohrschen Bahn ($2\pi \cdot 53$ pm).

Kurz nachdem de Broglie seine Theorie veröffentlicht hatte, haben Clinton Davisson und Lester Germer 1927 experimentell die Welleneigenschaften des Elektrons nachgewiesen. Sie zeigten, dass Elektronen genauso wie Röntgenstrahlen beim Durchgang durch einen Kristall gebeugt werden. Die experimentell bestimmte und die nach de Broglie berechnete Wellenlänge stimmen genau überein.

6.4.2 Die Heisenberg-Unschärferelation

Der Bohrsche Gedanke zum Elektron, das in einem Atom nur definierte Energiezustände annehmen kann, war ein wichtiger Schritt zur Entwicklung der Atomtheorie. Das Spektrum des Wasserstoff-Atoms konnte damit exakt berechnet werden, aber alle Versuche, die Theorie auf Atome mit mehreren Elektronen auszudehnen, scheiterten.

Beim Bohrschen Modell wurde das Elektron als ein bewegtes Teilchen angesehen. Um seine Bahn zu berechnen, muss man zu einem gegebenen Zeitpunkt gleichzeitig seine Geschwindigkeit und seinen Aufenthaltsort kennen. Nach der **Unschärferelation** von Heisenberg (1926) gilt jedoch:

Es ist grundsätzlich unmöglich, von einem Objekt gleichzeitig den genauen *Aufenthaltsort* und den *Impuls* zu bestimmen.

Die Lage von Körpern sehen wir mit Hilfe von Licht. Um ein so kleines Objekt wie ein Elektron zu orten, ist Licht mit sehr kurzer Wellenlänge notwendig. Kurzwelliges Licht hat eine hohe Frequenz und ist sehr energiereich (Gleichung 6.2) (S. 74). Wenn es das Elektron trifft, erteilt es ihm einen zusätzlichen Impuls. Der Versuch, das Elektron zu orten, verändert seinen Impuls drastisch. Energieärmere Photonen würden den Impuls weniger beeinflussen, wegen der zugehörigen größeren Wellenlänge könnte man damit das Elektron jedoch nur ungenau orten. Nach Heisenberg ist die Unschärfe (Ungenauigkeit) bei der Bestimmung des Orts, Δx, mit der Unschärfe des Impulses, $\Delta(mv)$, verknüpft durch:

$$\Delta x \cdot \Delta(mv) \geq \frac{h}{4\pi} \qquad (6.8)$$

© picture alliance

Werner Heisenberg
* 1901 Osnabrück
† 1976 München

Für gewöhnliche Objekte ist wegen der relativ hohen Masse m die Unschärfe einer Messung ohne Bedeutung, bei kleinen Teilchen wie Elektronen jedoch so erheblich, dass Aussagen über Elektronenbahnen in Atomen hoffnungslos sind (s. Beispiel 6.4). Die Lösung des Problems brachte die Wellenmechanik, die von Erwin Schrödinger entwickelt wurde, indem er mit Hilfe der de Broglie-Beziehung das Elektron als Welle behandelte.

Beispiel 6.4

Welche ist die Mindestungenauigkeit bei der Bestimmung der Geschwindigkeit folgender Objekte, wenn der Ort jeweils mit einer Genauigkeit von 10 pm bestimmt wurde? 10 pm entsprechen etwa einem Zehntel des Radius eines Atoms.

a. Ein Tennisball (m = 50 g)

b. Ein Elektron ($m = 9{,}11 \cdot 10^{-28}$ g)

$$\Delta x \cdot \Delta(mv) \geq \frac{h}{4\pi}$$

$$\Delta v \geq \frac{h}{4\pi m \Delta x}$$

a. $\Delta v \geq \dfrac{6{,}63 \cdot 10^{-34}\,\text{kg} \cdot \text{m}^2\text{s}^{-1}}{4\pi \cdot 0{,}05\,\text{kg} \cdot 1{,}00 \cdot 10^{-11}\,\text{m}} \geq 1{,}06 \cdot 10^{-22}\,\text{m/s}$

b. $\Delta v \geq \dfrac{6{,}63 \cdot 10^{-34}\,\text{kg} \cdot \text{m}^2\text{s}^{-1}}{4\pi \cdot 9{,}11 \cdot 10^{-31}\,\text{kg} \cdot 1{,}00 \cdot 10^{-11}\,\text{m}} \geq 5{,}80 \cdot 10^{6}\,\text{m/s}$

Die Unschärfe bei der Geschwindigkeitsbestimmung des Tennisballs entspricht einer Geschwindigkeit von nur 3 pm pro Jahrtausend. Dagegen liegt die Ungenauigkeit bei der Bestimmung der Geschwindigkeit des Elektrons etwa bei 2 % des Werts der Lichtgeschwindigkeit; sie ist mehr als doppelt so groß wie die Geschwindigkeit, die das Elektron nach dem Bohr-Modell hat ($2{,}19 \cdot 10^6$ m/s).

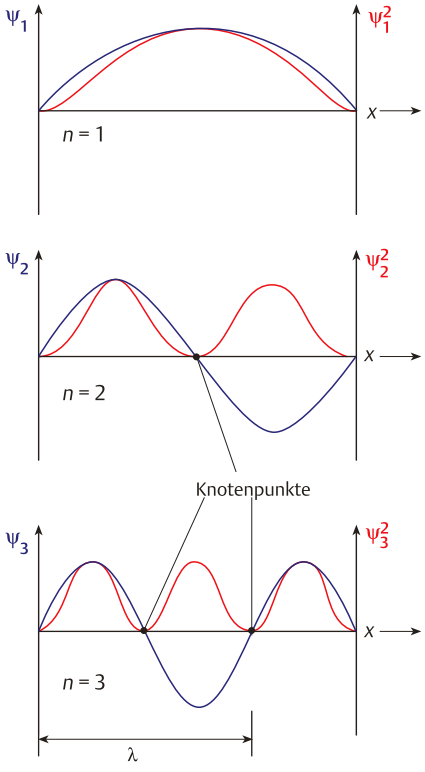


Abb. 6.9 Stehende Wellen einer schwingenden Saite oder eines Elektrons in einem eindimensionalen Kasten.

6.4.3 Das Elektron im Kasten

Wenn ein Elektron, das in einem (eindimensionalen) Kasten hin- und herfliegt, als hin- und zurücklaufende Welle behandelt wird, ergibt sich die gleiche Situation wie bei einer schwingenden Saite. Das Elektron verhält sich wie eine *stehende Welle* („stationäre Schwingung"). Die Amplitude der stehenden Welle an einem Ort x ist wie bei der schwingenden Saite durch eine **Wellenfunktion** ψ gegeben (Abb. 6.9):

$$\psi_n = \sin \pi \cdot n \cdot x \qquad n = 1, 2, 3, \ldots$$

Dabei wird x in Einheiten d gemessen (d = Länge des Kastens bzw. der Saite). Es sind zahlreiche stehende Wellen möglich, ihre Wellenlänge λ muss jedoch die Bedingung $n \cdot \lambda/2 = d$ erfüllen, wobei n ganzzahlig ist. Für das Elektron im Kasten sind deshalb gemäß Gleichung (6.7) (S. 80) nur bestimmte Werte für die Geschwindigkeit v möglich; für die Energie des Elektrons, die hier als die kinetische Energie $\frac{1}{2}mv^2$ des fliegenden Teilchens aufgefasst werden kann, sind nur bestimmte Werte möglich, die von der Zahl n abhängen. Je größer n, desto größer die Energie. Die stehende Welle hat (ohne die Endpunkte mitzuzählen) $n - 1$ *Knotenpunkte*, an denen die Amplitude ψ den Wert null hat.

Bei Licht und anderen Wellen ist die Intensität proportional zum Quadrat der Amplitude. Im Falle der Wellenfunktion des Elektrons ist die analoge Größe ψ^2 proportional zur Ladungsdichte. Wenn man sich das Elektron als fliegendes

Teilchen vorstellt, so ist seine elektrische Ladung im Mittel im Raum verteilt; man kann sich die Verteilung der Ladung wie eine Art Wolke vorstellen. An Orten mit hoher Ladungsdichte ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für das als Teilchen gedachte Elektron hoch. Diese Interpretation ist nur eine Aussage über die Wahrscheinlichkeit, das Korpuskel Elektron an einem bestimmten Ort anzutreffen, sie ist keine Beschreibung irgendeiner Bewegungsbahn für das Elektron.

Eine Besonderheit des Elektrons im Kasten ist seine Ladungsverteilung, die nämlich nicht gleichmäßig ist, sondern gemäß ψ^2 verläuft (Abb. 6.9). An den Knotenpunkten ist $\psi^2 = 0$; dort ist keine Ladung zu finden und die Interpretation als Aufenthaltswahrscheinlichkeit besagt, dass das Elektron hier nie anzutreffen ist. Im Falle des Zustands $n = 3$ teilt sich die Ladung und der Aufenthaltsbereich des Elektrons zum Beispiel auf drei Bereiche auf, zwischen denen die Aufenthaltswahrscheinlichkeit null beträgt; trotzdem wird damit nur der Zustand *eines* Elektrons beschrieben. Diese Aussage passt schlecht zur herkömmlichen Vorstellung eines fliegenden Teilchens; das Elektron im Kasten lässt sich besser als Welle verstehen.

Zur Charakterisierung der stehenden Wellen einer Saite genügt eine Zahl n. Zur Charakterisierung der stehenden Wellen eines Paukenfells, das eine zweidimensionale Ausdehnung besitzt, benötigt man zwei Zahlen, n und l (Abb. 6.10). Einzelne Bereiche des Fells schwingen gegeneinander, zwischen ihnen befinden sich *Knotenlinien* entlang denen die Amplitude ψ gleich null ist. Die möglichen Zustände eines Elektrons in einem runden, flachen (zweidimensionalen) Kasten sind entsprechend; auch hier ist die Ladungsdichte ψ^2 entlang der Knotenlinien gleich null.

Um die Zustände eines Elektrons in einem dreidimensionalen Kasten als stehende Wellen zu erfassen, benötigt man drei Zahlen n, l und m. Solche Wellen lassen sich nicht mehr so anschaulich beschreiben wie die stehenden Wellen eines Paukenfells. Man kann aber solche Wellen zum Beispiel als Schallwellen in einer luftgefüllten Hohlkugel erzeugen; bei Schallwellen entspricht der lokale Luftdruck der Auslenkung der Saite. An die Stelle der Knotenlinien treten jetzt *Knotenflächen*. Für ein Elektron im Inneren einer Hohlkugel gibt es kugelförmige und ebene (durch die Kugelmitte verlaufende) Knotenflächen. Die Wellenfunktion ψ hat entgegengesetztes Vorzeichen auf der einen und der anderen Seite einer Knotenfläche.

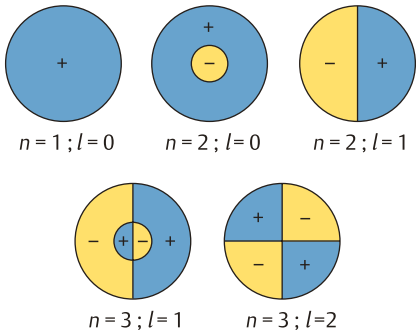


Abb. 6.10 Einige stehende Wellen eines Paukenfells. Die momentane Auslenkung des Fells über bzw. unter die Ebene ist mit + und − bezeichnet.
$n - 1$ = Gesamtzahl der Knotenlinien (ohne die Umrandung).
l = Zahl der geradlinigen Knotenlinien
Für l gilt $l \leq n - 1$.

6.4.4 Die Schrödinger-Gleichung

Die **Schrödinger-Gleichung** ist die Grundlage der Wellenmechanik. Sie ist eine hier nicht wiedergegebene Differentialgleichung, mit der die Wellenfunktionen für die Elektronen in Atomen berechnet werden. Ähnlich wie beim Elektron im dreidimensionalen Kasten ergeben sich mehrere Lösungen, d. h. mehrere Wellenfunktionen, die verschiedene stehende Wellen erfassen. Zu jeder Wellenfunktion gehört ein definierter Energiezustand und eine Aussage über die Ladungsverteilung, d. h. über die Aufenthaltsbereiche des Elektrons. Die Wellenfunktion für ein Elektron in einem Atom ist der mathematische Ausdruck für etwas, das wir **Orbital** nennen. Dieser Terminus leitet sich vom Wort orbit (Umlaufbahn) ab, soll aber die Andersartigkeit zu einem Planetenmodell zum Ausdruck bringen.

Für das Elektron eines Wasserstoff-Atoms im Zustand $n = 1$ ist die Ladungsdichte nahe am Atomkern am größten und nimmt mit der Entfernung ab (Abb. 6.11). Das Diagramm (a) in Abb. 6.12 zeigt ψ^2 als Funktion des Abstandes vom Atomkern. Die Kurve (b) zeigt die radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wahrscheinlichkeit, das Elektron in einem kleinen Volumenelement zu finden, ist proportional zu ψ^2; die Wahrscheinlichkeit, das Elektron an irgendeinem Ort mit Abstand r anzutreffen, ist $4\pi r^2\psi^2$, weil die Zahl der Volumen-

Deutsches Museum, München

Erwin Schrödinger
* 1887 Wien
† 1961 Wien

Abb. 6.11 Querschnitt durch die Ladungswolke für den Zustand $n = 1$ des Wasserstoff-Atoms.

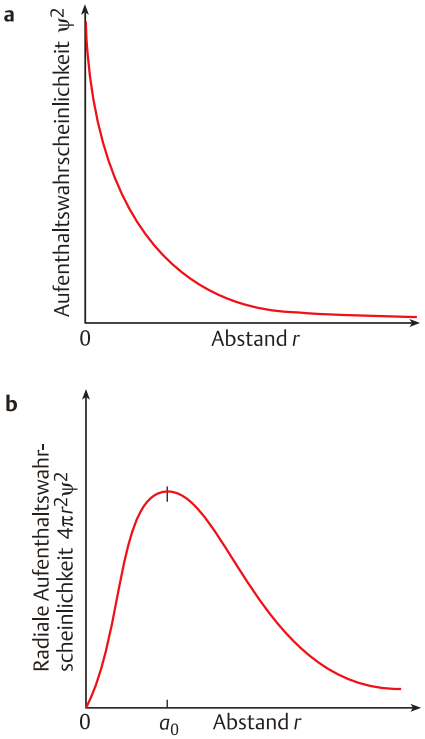


Abb. 6.12 Aufenthaltswahrscheinlichkeiten eines Elektrons.
a Aufenthaltswahrscheinlichkeit für ein Elektron im Zustand $n = 1$ des Wasserstoff-Atoms, wenn man sich in einer beliebigen Richtung vom Atomkern entfernt.
b Radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit, d. h. Wahrscheinlichkeit, das Elektron irgendwo im Abstand r vom Atomkern anzutreffen.

elemente, jedes mit der Aufenthaltswahrscheinlichkeit ψ^2, proportional zu $4\pi r^2$ (Oberfläche einer Kugel mit Radius r) ist.

Die Kurve (b) hat ein Maximum bei einem Abstand a_0. Auf der Kugelfläche mit Radius a_0 ist die Wahrscheinlichkeit, das Elektron anzutreffen, insgesamt am größten. Der Wert für a_0 (53 pm) ist genau der gleiche wie für den Radius der Bahn $n = 1$ im Bohrschen Atommodell. Im Bohrschen Modell befindet sich das Elektron immer genau in diesem Abstand vom Atomkern. Im wellenmechanischen Modell ist a_0 lediglich der Radius mit der höchsten radialen Aufenthaltswahrscheinlichkeit für das Elektron.

Die Kurven in Abb. 6.12 verlaufen asymptotisch zur Abszisse, d. h. das Elektron kann sich in jedem endlichen Abstand vom Atomkern aufhalten. Der Aufenthaltsort des Elektrons hat keine scharfe Begrenzungsfläche. Man kann jedoch eine Fläche konstanter Aufenthaltswahrscheinlichkeit zeichnen, so dass eine hohe Wahrscheinlichkeit besteht, das Elektron innerhalb des von dieser Fläche eingeschlossenen Volumens anzutreffen. Man nennt dies eine Grenzflächendarstellung; für den Zustand $n = 1$ des Wasserstoff-Atoms findet man zum Beispiel 90 % der Gesamtladung des Elektrons innerhalb einer Kugel mit Radius $2{,}66 \cdot a_0$ (Abb. 6.13).

6.5 Quantenzahlen

Bei der Betrachtung des Elektrons im Kasten hatten wir die stehenden Wellen mit Hilfe von ganzzahligen Größen wie n und l charakterisiert, die in Beziehung zur Zahl der Knotenpunkte, -linien bzw. -flächen stehen (vgl. Abb. 6.10). Bei der wellenmechanischen Behandlung des Elektrons in einem Atom tauchen entsprechende Zahlen auf; man nennt sie **Quantenzahlen**. Um die Aufenthaltsbereiche und die sie begrenzenden Knotenflächen zu charakterisieren, benötigt man für jedes Elektron eines Atoms drei Quantenzahlen.

Die **Hauptquantenzahl** n entspricht etwa der Zahl n im Bohr-Atommodell. n bezeichnet die **Schale**, zu der ein Elektron gehört. Die Schale ist ein Bereich, in dem die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons relativ hoch ist. Der Zahlenwert für n muss eine positive ganze Zahl sein:

$$n = 1, 2, 3, \ldots$$

Je größer der Zahlenwert, desto weiter ist die Schale vom Atomkern entfernt und desto höher ist die Energie des Elektrons.

Jede Schale kann in **Unterschalen** aufgeteilt werden. Die Zahl der Unterschalen ist gleich n. Für $n = 1$ gibt es nur eine Unterschale, für $n = 2$ sind es zwei usw. Jede Unterschale wird mit einer **Nebenquantenzahl** l bezeichnet. Die möglichen Zahlenwerte, die l annehmen kann, hängen von der Hauptquantenzahl der Schale ab; l kann die Werte

$$l = 0, 1, 2, \ldots (n - 1)$$

annehmen. Wenn $n = 1$ ist, gibt es nur einen Wert für l, nämlich $l = 0$, und damit nur eine Unterschale. Wenn $n = 2$ ist, kann l die Werte 0 oder 1 haben. Wenn $n = 3$ ist, kann l gleich 0, 1 oder 2 sein. Die Unterschalen werden häufig mit Buchstaben anstelle der l-Werte bezeichnet:

$l =$	0, 1, 2, 3
Symbol:	*s, p, d, f*

Die Symbole entsprechen den Anfangsbuchstaben der englischen Adjektive, mit denen früher die Spektrallinien benannt wurden; sharp, principal, diffuse, fundamental. Durch Zusammenfügung der Hauptquantenzahl mit einem der Buch-

staben kann man die Unterschalen in straffer Form bezeichnen. Die Unterschale mit $n = 2$ und $l = 0$ wird $2s$ genannt; $2p$ steht für $n = 2$ und $l = 1$. In Tab. 6.2 werden diese Bezeichnungen verwendet. Innerhalb einer Schale nimmt die Energie der Elektronen mit steigendem l-Wert zu. Für die Schale $n = 3$ nehmen die Energien zum Beispiel in der Reihenfolge $3s < 3p < 3d$ zu.

Jede Unterschale besteht aus einem oder mehreren Orbitalen. Die Anzahl der Orbitale ist $2l + 1$:

Unterschale:	s	p	d	f
l:	0	1	2	3
Zahl der Orbitale:	1	3	5	7

Zur Unterscheidung der Orbitale in einer Unterschale dient die **Magnetquantenzahl** m. Für eine gegebene Unterschale mit Nebenquantenzahl l kann m die Werte

$$m = -l, -(l-1), \ldots 0, \ldots +(l-1), +l$$

annehmen. Für $l = 0$ gibt es nur den Wert $m = 0$, d. h. es gibt ein s-Orbital. Für $l = 1$ kann m gleich –1, 0 oder +1 sein, das sind drei p-Orbitale. Für $l = 2$ gibt es fünf d-Orbitale mit $m = -2, -1, 0, +1$ oder +2.

Jedes Orbital in einem Atom wird durch einen Satz der drei Quantenzahlen n, l und m identifiziert. Die Kombinationsmöglichkeiten bis $n = 4$ sind in Tab. 6.2 zusammengestellt.

Auf S. 83 wird die Ladungsverteilung des $1s$-Orbitals des Wasserstoff-Atoms diskutiert (Abb. 6.11, Abb. 6.12 und Abb. 6.13). In Abb. 6.14 ist die Ladungsverteilung des $2s$-Orbitals gezeigt. Abb. 6.14a gibt die radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit für das Elektron wieder. Danach gibt es zwei Bereiche mit höherer Elektronendichte, einmal in der Nähe des Kerns, zum anderen bei einem größeren Radius. Zwischen beiden Bereichen liegt eine kugelförmige Knotenfläche. In Abb. 6.14b ist die Ladungsdichte als Wolke in einem Schnitt durch das Atom dargestellt, Abb. 6.14c zeigt ein Grenzflächendiagramm. Das Grenzflächendiagramm ist wie das in Abb. 6.13, jedoch größer. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für das $2s$-Orbital ist gegenüber dem $1s$-Orbital mehr nach außen verlagert. Das große Maximum in Abb. 6.14a liegt bei einem Abstand vom Atomkern, der etwa dem Radius der zweiten Bahn im Bohr-Modell entspricht; von der gesamten Ladung des Elektrons befinden sich nur 5,4% innerhalb der

Tab. 6.2 Die Orbitale der vier ersten Schalen.

Schale n	Unterschale l	Orbital m	Unterschalen-Bezeichnung	Anzahl der Orbitale pro Unterschale
1	0	0	1s	1
2	0	0	2s	1
	1	+1, 0, –1	2p	3
3	0	0	3s	1
	1	+1, 0, –1	3p	3
	2	+2, +1, 0, –1, –2	3d	5
4	0	0	4s	1
	1	+1, 0, –1	4p	3
	2	+2, +1, 0, –1, –2	4d	5
	3	+3, +2, +1, 0, –1, –2, –3	4f	7

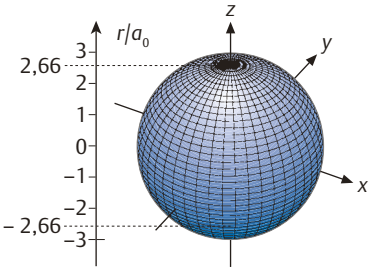


Abb. 6.13 Grenzflächendarstellung als „Drahtgittermodell" für das Elektron eines Wasserstoff-Atoms im Zustand $n = 1$. Der Atomkern befindet sich im Ursprung des Achsenkreuzes, die Kugel schließt 90% der Ladung des Elektrons ein.

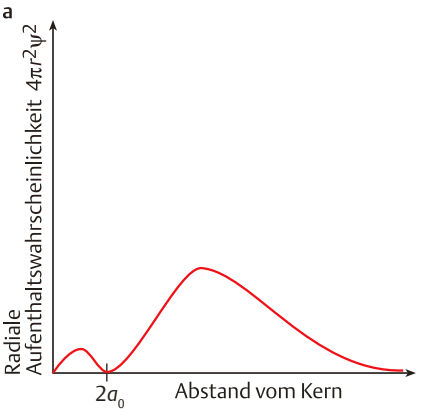


Abb. 6.14 Diagramme zum $2s$-Orbital.
a Radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit.
b Querschnitt durch die Ladungswolke.
c Grenzflächendarstellung.

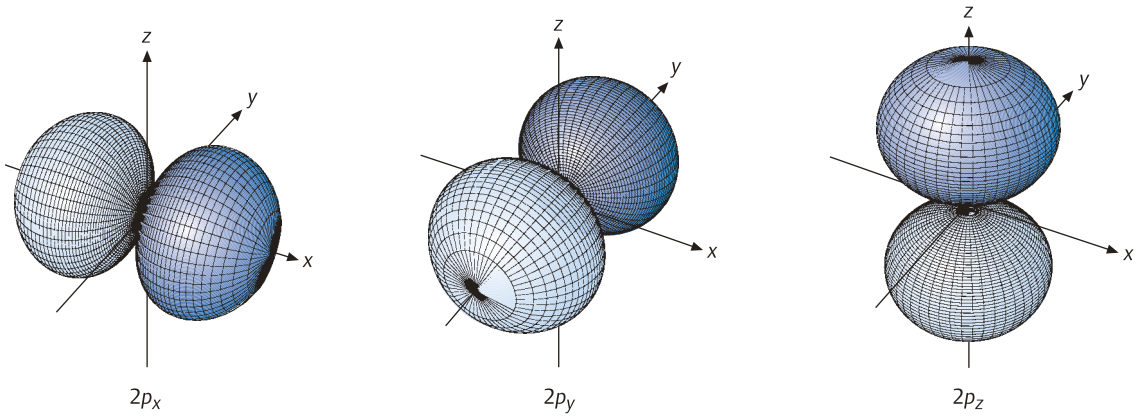


Abb. 6.15 Grenzflächendiagramme für die 2*p*-Orbitale als „Drahtgitter-Modelle". Positives Vorzeichen der Wellenfunktion dunkelblau, negatives Vorzeichen hellblau.

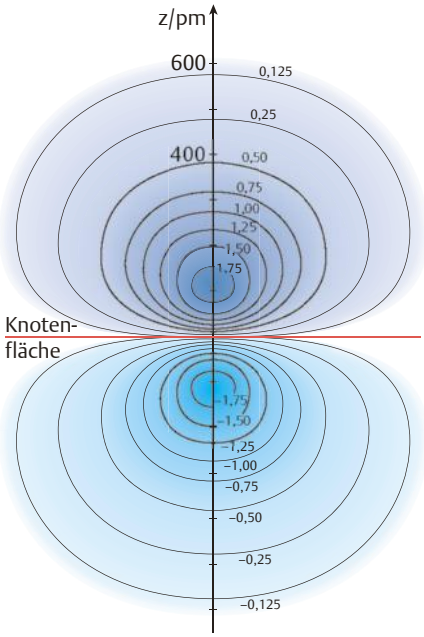


Abb. 6.16 Schnitt durch das $2p_z$-Orbital des Wasserstoff-Atoms mit Linien gleichen ψ-Werts (10^4-fache in $\sqrt{e/pm^3}$).

Knotenfläche. Beim 3*s*-Orbital ist die Ladung noch weiter nach außen verlagert; es hat zwei kugelförmige Knotenflächen. Alle *s*-Orbitale sind kugelförmig.

Die drei *p*-Orbitale einer Unterschale sind energiegleich, oder, wie man energiegleiche Zustände nennt, miteinander *entartet* (englisch: *degenerate*). Solange kein magnetisches Feld vorhanden ist, stellt man keinen Unterschied zwischen den Elektronen in verschiedenen *p*-Orbitalen fest. Ist ein äußeres magnetisches Feld vorhanden, so wird die Entartung aufgehoben, d. h. die Orbitale sind je nach ihrer Orientierung zum Magnetfeld nicht mehr energiegleich. Dies äußert sich in einer Aufspaltung bestimmter Spektrallinien solange die Probe im Magnetfeld ist; die Aufspaltung, **Zeeman-Effekt** genannt, verschwindet beim Abschalten des Magnetfeldes. Die Ausrichtung der Orbitale im Magnetfeld hängt vom Wert der Magnetquantenzahl ab.

Die Grenzflächendiagramme für die drei 2*p*-Orbitale sind in Abb. 6.15 gezeigt. Die Ladungsdichte ist bei *p*-Orbitalen nicht kugelförmig. Es ist eine ebene Knotenfläche vorhanden, die durch den Atomkern verläuft. Auf jeder Seite der Knotenfläche ist ein Bereich mit höherer Ladungsdichte, so dass man das *p*-Orbital als hantelförmig beschreiben kann. Jedes *p*-Orbital ist rotationssymmetrisch bezüglich einer Achse des Koordinatensystems. Zur Unterscheidung der drei *p*-Orbitale gibt man die jeweilige Vorzugsachse an, die Bezeichnungen lauten $2p_x$, $2p_y$ und $2p_z$.

Abb. 6.16 zeigt einen Schnitt durch ein *p*-Orbital im Stil einer topographischen Karte mit Höhenlinien. Jede Linie hat denselben Funktionswert der Wellenfunktion ψ. Das Quadrat davon, ψ^2, entspricht der jeweiligen Ladungsdichte.

p-Orbitale mit höherer Hauptquantenzahl (3*p*, 4*p*, usw.) haben im Prinzip die gleiche Gestalt wie 2*p*-Orbitale, sie haben ihre größte Ladungsdichte jedoch in größerer Entfernung vom Atomkern (Abb. 6.17).

Die Grenzflächendiagramme für die fünf 3*d*-Orbitale sind in Abb. 6.18 gezeigt. Sie haben zwei Knotenflächen und können als rosettenförmig beschrieben werden; das d_{z^2}-Orbital hat zwar eine etwas andere Gestalt, ist aber von seiner Energie den anderen gleich. Insgesamt haben die Wellenfunktionen der Elektronen eines Atoms eine gewisse Ähnlichkeit zu den Schwingungen eines Paukenfells (vgl. Abb. 6.10, S. 83; man beachte dabei die Quantenzahlen).

Die Quantenzahlen *n*, *l* und *m* ergeben sich bei der Lösung der Schrödinger-Gleichung. Um ein Elektron vollständig zu beschreiben, benötigt man noch eine vierte Quantenzahl, die **Spinmagnetquantenzahl** *s* (kurz Spinquantenzahl). Ein einzelnes Elektron ist ein kleiner Magnet; man kann dies durch die Annahme einer ständigen Drehung („Spin") des Elektrons um seine eigene Achse deuten. Eine kreisende Ladung ist ein elektrischer Strom und erzeugt ein Magnetfeld.

Die Spinmagnetquantenzahl des Elektrons kann nur einen von zwei Werten annehmen:

$$s = +\tfrac{1}{2} \quad \text{oder} \quad -\tfrac{1}{2}$$

Zwei Elektronen mit verschiedenen *s*-Werten haben *entgegengesetzten Spin*. Die magnetischen Eigenschaften von zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin heben sich gegenseitig auf (ähnlich wie bei zwei Stabmagneten, die nebeneinanderliegen, je Nord- neben Südpol).

Der Elektronen-Spin wurde in einem Versuch von Otto Stern und Walther Gerlach 1921 nachgewiesen (Abb. 6.19). Durch Verdampfen von Silber in einem Ofen wurde ein Strahl von Silber-Atomen erzeugt. Der Strahl wurde durch ein inhomogenes Magnetfeld in zwei Strahlen gespalten. Das Silber-Atom hat 47 Elektronen. 46 davon haben paarweise entgegengesetzten Spin und sind magnetisch unwirksam. Das ungepaarte 47. Elektron macht das Silber-Atom zu einem kleinen Magneten, der im Magnetfeld abgelenkt wird. In einem Schwarm von Silber-Atomen wird die Hälfte ein ungepaartes Elektron mit $s = +\frac{1}{2}$, die andere Hälfte mit $s = -\frac{1}{2}$ haben. Dadurch wird der Silber-Atomstrahl in zwei Teile gespalten.

Im Ganzen lässt sich der Zustand eines Elektrons in einem Atom mit den vier Quantenzahlen erfassen:

- *n* bezeichnet die Schale und den mittleren Abstand vom Atomkern.
- *l* bezeichnet die Unterschale und Gestalt des Orbitals. In Abwesenheit magnetischer Felder sind alle Orbitale einer Unterschale energetisch gleichwertig.
- *m* bezeichnet die Orientierung des Orbitals.
- *s* bezieht sich auf den Spin des Elektrons.

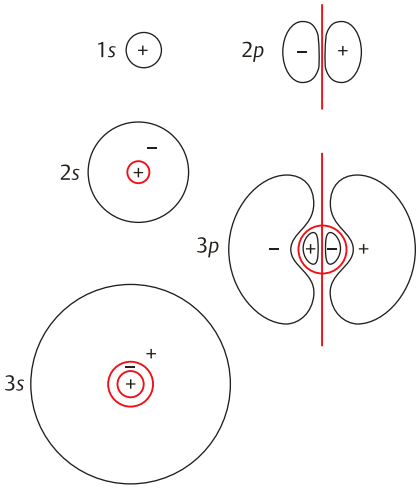


Abb. 6.17 Maßstabsgerechte Konturliniendiagramme für einige Orbitale des Wasserstoff-Atoms (jeweils Schnitt durch ein Orbital). Farbige Linien repräsentieren Knotenflächen. Die Vorzeichen geben die Vorzeichen der Wellenfunktion im jeweiligen Bereich an.

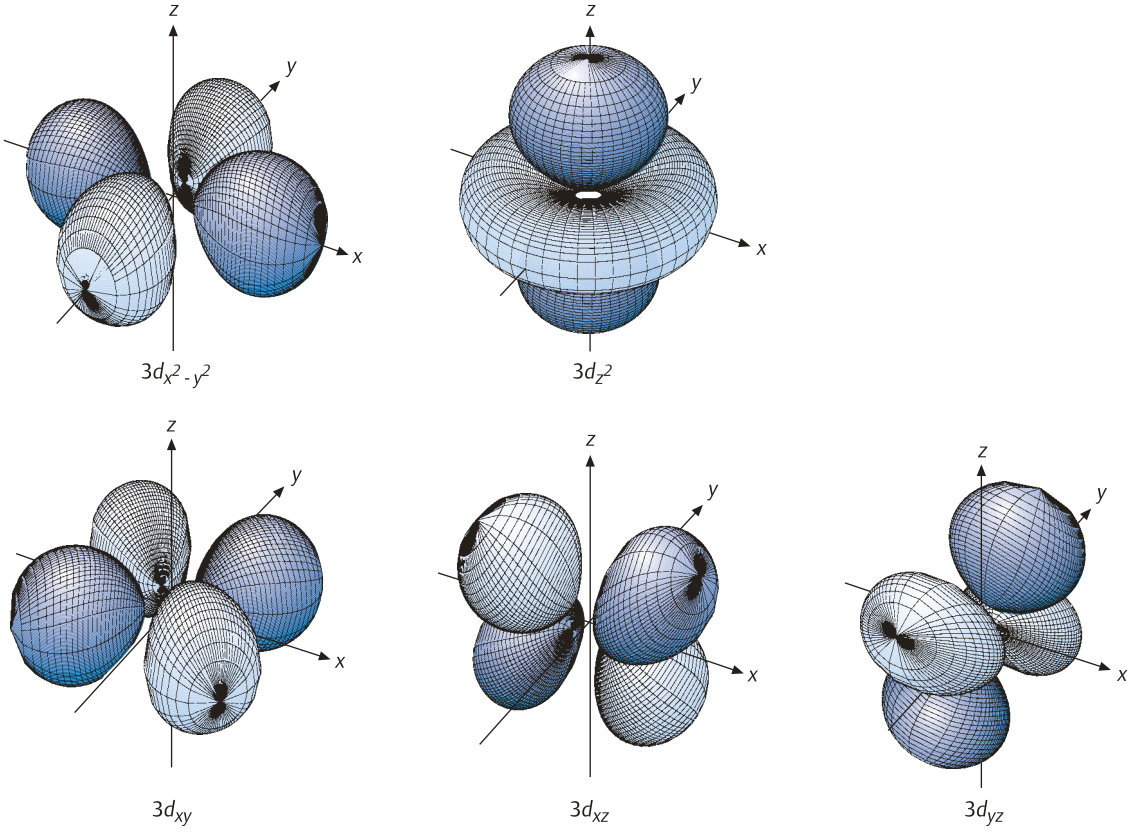


Abb. 6.18 Grenzflächendiagramme für die 3*d*-Orbitale. Positives Vorzeichen der Wellenfunktion dunkelblau, negatives Vorzeichen hellblau.

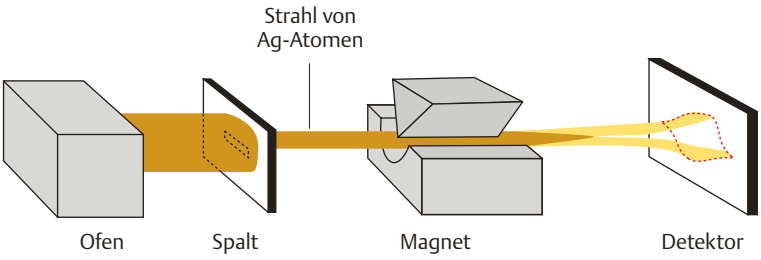


Abb. 6.19 Das Stern-Gerlach-Experiment.

6.5.1 Das Pauli-Prinzip

Deutsches Museum, München

Wolfgang Pauli
* 1900 Wien
† 1958 Zürich

Nach dem **Ausschließungsprinzip** von Wolfgang Pauli dürfen keine zwei Elektronen in einem Atom in allen vier Quantenzahlen übereinstimmen. Wenn bei zwei Elektronen n, l und m übereinstimmen, müssen sie sich im Wert von s unterscheiden. Diese beiden Elektronen haben die gleiche Wellenfunktion; man sagt, sie *besetzen* dasselbe Orbital. Wegen ihres entgegengesetzten Spins heben sich ihre magnetischen Momente auf, man spricht von *gepaarten* Elektronen. Zwei Elektronen in einem 1s-Orbital haben zum Beispiel die Quantenzahlen (n, l, m, s) von (1, 0, 0, $\frac{1}{2}$) und (1, 0, 0, $-\frac{1}{2}$). Nach dem Pauli-Prinzip kann ein Orbital generell mit maximal zwei Elektronen besetzt werden.

Mögliche Verteilungen für Elektronen erhält man, wenn zu jedem der Sätze von Quantenzahlen in Tab. 6.2 (S. 85) noch die s-Werte $+\frac{1}{2}$ und $-\frac{1}{2}$ zugefügt werden. Die maximale Anzahl der Elektronen in einer Schale mit der Hauptquantenzahl n ist $2n^2$ (Tab. 6.3).

Tab. 6.3 Maximale Anzahlen für die Elektronen der ersten vier Schalen.

Unterschalen-Bezeichnung	Orbitale pro Unterschale ($2l + 1$)	Elektronen pro Unterschale $2(2l + 1)$	Elektronen pro Schale ($2n^2$)
1s	1	2	2
2s	1	2	8
2p	3	6	
3s	1	2	18
3p	3	6	
3d	5	10	
4s	1	2	32
4p	3	6	
4d	5	10	
4f	7	14	

6.6 Orbitalbesetzung und die Hund-Regel

Die Verteilung der Elektronen eines Atoms auf die verschiedenen Orbitale nennt man die **Elektronenkonfiguration** des Atoms. Die Elektronenkonfiguration für den Grundzustand, d. h. energieärmsten Zustand für die 18 ersten Elemente lassen sich ableiten, wenn man annimmt, dass die Elektronen die Schalen nach steigendem n und innerhalb der Schalen nach steigendem l ein-

Tab. 6.4 Elektronenkonfigurationen der ersten zehn Elemente.

Atom	Orbitaldiagramm 1*s*	2*s*	2*p*	Konfigurations-bezeichnung
$_1$H	↑			$1s^1$
$_2$He	↑↓			$1s^2$
$_3$Li	↑↓	↑		$1s^2\,2s^1$
$_4$Be	↑↓	↑↓		$1s^2\,2s^2$
$_5$B	↑↓	↑↓	↑	$1s^2\,2s^2 2p^1$
$_6$C	↑↓	↑↓	↑ ↑	$1s^2\,2s^2 2p^2$
$_7$N	↑↓	↑↓	↑ ↑ ↑	$1s^2\,2s^2 2p^3$
$_8$O	↑↓	↑↓	↑↓ ↑ ↑	$1s^2\,2s^2 2p^4$
$_9$F	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑	$1s^2\,2s^2 2p^5$
$_{10}$Ne	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	$1s^2\,2s^2 2p^6$

nehmen. Für Elemente mit größerer Ordnungszahl als 18 ist die Situation etwas komplizierter, sie wird in Abschnitt 6.7 (S. 91) diskutiert.

In Tab. 6.4 wird die Elektronenkonfiguration in zweierlei Art dargestellt. In den *Orbitaldiagrammen* wird jedes Orbital durch einen waagerechten Strich repräsentiert und jedes Elektron durch einen Pfeil, der entweder aufwärts oder abwärts weist und die Spinquantenzahl bezeichnet ($s = \frac{1}{2}$ bzw. $s = -\frac{1}{2}$). In der *Konfigurationsbezeichnung* werden die *Unterschalen* mit den Symbolen 1*s*, 2*s*, 2*p* usw. bezeichnet und Hochzahlen geben die *Gesamtzahl* der Elektronen der Unterschale an.

Das einzelne Elektron des Wasserstoff-Atoms nimmt im Grundzustand das 1*s*-Orbital ein. Die Elektronenkonfiguration wird $1s^1$ geschrieben. Das Helium-Atom hat zwei Elektronen, die mit entgegengesetztem Spin das 1*s*-Orbital besetzen: Elektronenkonfiguration $1s^2$. Das 1*s*-Orbital kann keine weiteren Elektronen aufnehmen.

Die drei Elektronen des Lithium-Atoms verteilen sich auf das 1*s*-Orbital (ein Paar) und das 2*s*-Orbital (ein Elektron): $1s^2 2s^1$. Beim Beryllium-Atom besetzen die vier Elektronen paarweise das 1*s*- und das 2*s*-Orbital: $1s^2 2s^2$.

Das Bor-Atom hat fünf Elektronen. Je ein Paar besetzt die Orbitale 1*s* und 2*s*. Das fünfte Elektron besetzt eines der drei 2*p*-Orbitale; da diese drei Orbitale energetisch gleichwertig sind, ist es gleichgültig, welches davon genommen wird. Im Orbitaldiagramm in Tab. 6.4 werden die drei *p*-Orbitale deshalb nicht durch ihre *m*-Werte unterschieden. Die Elektronenkonfiguration wird mit $1s^2 2s^2 2p^1$ bezeichnet.

Beim sechsten Element, Kohlenstoff, ergibt sich die Elektronenkonfiguration aus der des Bor-Atoms durch Zusatz eines weiteren Elektrons. Hier taucht die Frage auf, ob das sechste Elektron dasselbe 2*p*-Orbital besetzen soll, das schon mit einem Elektron besetzt ist, oder ob es ein anderes 2*p*-Orbital beanspruchen soll. Die Antwort ergibt sich aus der **Hund-Regel der maximalen Multiplizität**. Nach der Hund-Regel verteilen sich Elektronen auf entartete (d. h. energiegleiche) Orbitale mit einer maximalen Zahl von ungepaarten Elektronen mit parallelem Spin. *Paralleler Spin* bedeutet gleiche Richtung des Spins aller ungepaarten Elektronen, d. h. gleiche Werte für die Spinquantenzahlen. Im Kohlenstoff-Atom besetzen die beiden 2*p*-Elektronen somit verschiedene Orbitale mit gleicher Spinrichtung (vgl. Orbitaldiagramm in Tab. 6.4). In der Bezeichnung der Elektronenkonfiguration wird dies nicht gesondert kenntlich gemacht: $1s^2 2s^2 2p^2$.

Das Auftauchen einer geraden Hochzahl bei der Bezeichnung der Elektronenkonfiguration bedeutet nicht automatisch, dass alle Elektronen gepaart sind. Die angegebene Elektronenzahl bezieht sich auf die ganze Unterschale. Will

copyright Gerhard Hund

Friedrich Hund
* 1896 Karlsruhe
† 1997 Göttingen

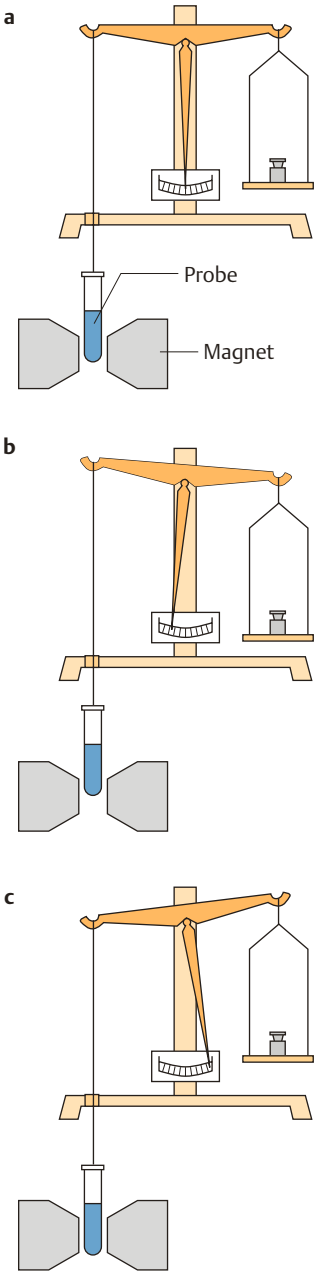


Abb. 6.20 Messung magnetischer Eigenschaften.
a Die Probe wird in Abwesenheit eines Magnetfelds austariert (Magnet abgeschaltet).
b Eine diamagnetische Probe wird vom Magnetfeld abgestoßen.
c Eine paramagnetische Probe wird ins Magnetfeld hineingezogen.

man einzelne ungepaarte Elektronen hervorheben, so kann man die Orbitale einzeln bezeichnen. Beim Kohlenstoff-Atom wäre die Bezeichnung dann $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$. Diese Schreibweise ist jedoch nicht notwendig, da die Verhältnisse aus der Hund-Regel folgen.

Die Hund-Regel ist eine Folge der negativen Ladung der Elektronen. Sie stoßen sich gegenseitig ab, und wenn die Wahl unter verschiedenen energetisch gleichwertigen Orbitalen besteht, verteilen sie sich auf verschiedene Orbitale, bevor es zur Paarbildung im selben Orbital kommt. Die Besetzung der Orbitale und die Elektronenkonfiguration der nächsten Elemente Stickstoff, Sauerstoff, Fluor und Neon ist aus Tab. 6.4 ersichtlich.

Auch die fünf Orbitale einer *d*-Unterschale sowie die sieben Orbitale einer *f*-Unterschale werden in der gleichen Art der Reihe nach besetzt: zuerst werden die Orbitale einzeln besetzt, dann erst kommt es zur Paarung. Die Hund-Regel lässt sich experimentell durch magnetische Messungen nachprüfen.

Die Zahl der ungepaarten Elektronen in einem Atom, Ion oder Molekül kann mit magnetischen Messungen festgestellt werden. Eine **paramagnetische Substanz** wird in ein Magnetfeld hineingezogen (Abb. 6.20). Substanzen, in denen ungepaarte Elektronen vorhanden sind, sind paramagnetisch. Die Stärke des Magnetismus hängt von der Zahl der ungepaarten Elektronen ab. Zwei Effekte tragen zum Paramagnetismus bei: Der Spin der ungepaarten Elektronen und die Bahnbewegung dieser Elektronen. Der Spinanteil ist davon der bedeutendere, der Anteil durch die Bahnbewegung ist oft vernachlässigbar.

Diamagnetische Substanzen werden von einem Magnetfeld schwach abgestoßen (Abb. 6.20). Eine Substanz ist diamagnetisch, wenn alle ihre Elektronen gepaart sind. Bei paramagnetischen Stoffen ist immer auch Diamagnetismus vorhanden, der jedoch durch den stärkeren Paramagnetismus überlagert wird. Ursache des Diamagnetismus ist die magnetische Induktion: Wenn eine Substanz in ein Magnetfeld eingebracht wird, werden in den Atomen elektrische Ströme induziert, d. h. die Bewegung der Elektronen in den Atomen wird beeinflusst. Nach der *Lenz-Regel* ist ein induziertes Magnetfeld immer dem äußeren Magnetfeld entgegengesetzt.

In Tab. 6.5 sind die Elektronenkonfigurationen für die *Außenschalen* der Atome der ersten drei Perioden aufgeführt. Innere Schalen sind immer vollständig besetzt. Man beachte die Gleichartigkeit der Konfigurationen der Elemente einer Gruppe. Alle Elemente der ersten Hauptgruppe haben zum Beispiel ein Elektron in einem *s*-Orbital der Außenschale. Die Ähnlichkeit der Elektronenkonfiguration der Elemente einer Gruppe bedingt ihre ähnlichen Eigenschaften.

Die Außenschale dieser Atome wird auch **Valenzschale** genannt, ihre Elektronen heißen **Valenzelektronen**. Alle Elektronen der Außenschale, unabhän-

Tab. 6.5 Elektronenkonfigurationen der Außenschalen der Elemente der ersten drei Perioden.

I A 1	II A 2	III A 13	IV A 14	V A 15	VI A 16	VII A 17	0 18
$_1$H $1s^1$							$_2$He $1s^2$
$_3$Li $2s^1$	$_4$Be $2s^2$	$_5$B $2s^2 2p^1$	$_6$C $2s^2 2p^2$	$_7$N $2s^2 2p^3$	$_8$O $2s^2 2p^4$	$_9$F $2s^2 2p^5$	$_{10}$Ne $2s^2 2p^6$
$_{11}$Na $3s^1$	$_{12}$Mg $3s^2$	$_{13}$Al $3s^2 3p^1$	$_{14}$Si $3s^2 3p^2$	$_{15}$P $3s^2 3p^3$	$_{16}$S $3s^2 3p^4$	$_{17}$Cl $3s^2 3p^5$	$_{18}$Ar $3s^2 3p^6$

gig von der Unterschale, werden als Valenzelektronen gezählt. Für die Elemente der **Hauptgruppen** ist die Zahl der Valenzelektronen gleich der Gruppennummer in der herkömmlichen Zählweise mit römischen Ziffern. Die Edelgase haben acht Valenzelektronen, ausgenommen Helium, bei dem es nur zwei sind.

6.7 Die Elektronenstruktur der Elemente

Aus den Tab. 6.4 und Tab. 6.5 ist ersichtlich, wie die Elektronenkonfigurationen der Atome hergeleitet werden. Ausgehend vom Wasserstoff-Atom, geht man von Element zu Element, wobei jedesmal die Kernladung um eine positive Ladung erhöht wird und der Elektronenhülle ein neues Elektron zugefügt wird. Jedes neu hinzutretende Elektron besetzt das energetisch am tiefsten liegende, noch verfügbare Orbital. Die Vorgehensweise geht auf Wolfgang Pauli zurück und wird **Aufbauprinzip** genannt.

Alle Orbitale einer Unterschale sind energetisch gleichwertig. Orbitale verschiedener Unterschalen der gleichen Schale unterscheiden sich jedoch. Für eine gegebene Hauptquantenzahl n steigen die Energien in der Reihenfolge

$$s < p < d < f$$

Zum Beispiel hat in der 3. Schale das 3*s*-Orbital die niedrigste Energie, gefolgt von den drei 3*p*- und dann von den fünf 3*d*-Orbitalen. In manchen Fällen kommt es zu Überschneidungen in der energetischen Abfolge der Unterschalen verschiedener Schalen. Dem 4*s*-Orbital kommt zum Beispiel bei den meisten Elementen eine geringere Energie als einem 3*d*-Orbital zu.

Es gibt keine allgemeine, für alle Elemente gültige Standardabfolge für die Energien der Orbitale. Von Element zu Element kann die Reihenfolge etwas verschieden sein, und dies führt beim Aufbauprinzip zu einigen kleinen Unregelmäßigkeiten in der Reihenfolge, welches Orbital vom neu hinzutretenden Elektron besetzt wird. Im Großen und Ganzen gilt aber die in Abb. 6.21 gezeigte Abfolge. Der Aufbau erfolgt gemäß dem Diagramm von Abb. 6.21 von unten nach oben, indem die Orbitale der Reihe nach mit je einem weiteren Elektron besetzt werden, wobei gegebenenfalls die Hund-Regel zu beachten ist. Die einzelnen Unterschalen werden in der Regel alle voll besetzt bevor mit einer neuen Unterschale begonnen wird. In Tab. 6.6 (S. 94) sind die resultierenden Elektronenkonfigurationen für alle Elemente bis $Z = 112$ aufgeführt; dabei sind auch die eventuellen, bei manchen Elementen auftretenden Unregelmäßigkeiten der Abfolge berücksichtigt.

Im Periodensystem sind die Elemente nach ihrer Elektronenkonfiguration geordnet. In Abb. 6.22 wird der Orbitaltyp des jeweils letzten beim Aufbau hinzugekommenen Elektrons bezeichnet. Man kann so das Periodensystem in verschiedene Blöcke unterteilen: den „*s*-Block“, den „*p*-Block“, den „*d*-Block“ und den „*f*-Block“. Die Hauptquantenzahl des zuletzt hinzugekommenen Elektrons ist gleich der Periodennummer bei den *s*- und *p*-Block-Elementen, gleich der Periodennummer minus 1 bei den *d*-Block-Elementen und gleich der Periodennummer minus 2 bei den *f*-Block-Elementen.

Um der folgenden Diskussion der Elektronenkonfigurationen zu folgen, verwende man das Periodensystem auf dem Auslegefaltblatt am Ende des Buches. Die 1. Periode enthält nur zwei Elemente, Wasserstoff und Helium, mit den Konfigurationen $1s^1$ und $1s^2$. Die 2. Periode beginnt mit Lithium ($1s^2 2s^1$) und Beryllium ($1s^2 2s^2$), gefolgt von sechs Elementen, Bor ($1s^2 2s^2 2p^1$) bis Neon ($1s^2 2s^2 2p^6$), bei denen die drei 2*p*-Orbitale nacheinander besetzt werden. Das gleiche Muster folgt in der 3. Periode. Zuerst kommen zwei Elemente im *s*-Block, Natrium ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$) und Magnesium ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$), dann folgen die sechs *p*-Block-Elemente von Aluminium ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$) bis zum Argon ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$).

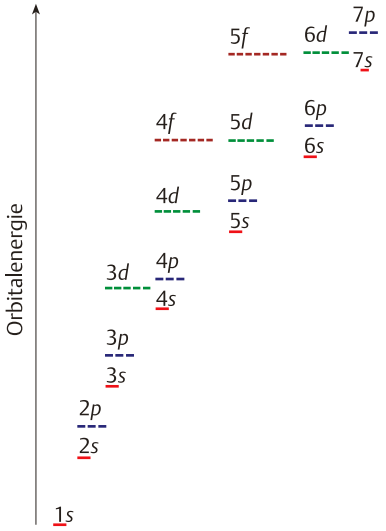


Abb. 6.21 Relative Energien der Atomorbitale und Abfolge für ihre Besetzung beim Aufbauprinzip der Elemente. Jeder Strich symbolisiert ein Orbital.

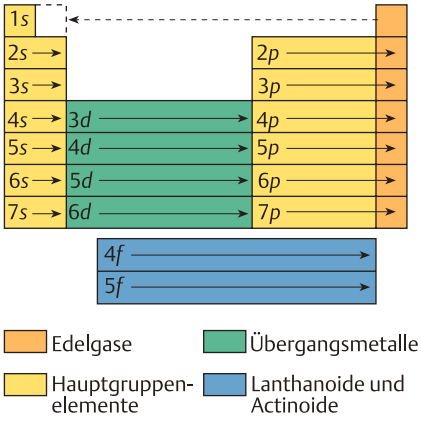


Abb. 6.22 Stellung eines Elements im Periodensystem in Abhängigkeit vom letzten nach dem Aufbauprinzip hinzugekommenen Elektron.

Im Weiteren geben wir nur noch die Konfiguration der äußeren Orbitale an. Beim Kalium treffen wir die erste Überschneidung von Orbitalen verschiedener Schalen an. Kalium (Z = 19) ist das erste Element der 4. Periode, es hat die Konfiguration … $3s^2 3p^6 4s^1$ obwohl die 3*d*-Orbitale noch verfügbar sind; das 4*s*-Orbital liegt energetisch etwas tiefer als die 3*d*-Orbitale (vgl. Abb. 6.21). Kalium und das ihm folgende Element Calcium (… $3s^2 3p^6 4s^2$) gehören zum *s*-Block. Alle bis jetzt betrachteten Elemente gehören zum *s*- oder *p*-Block, sie sind **Hauptgruppenelemente**.

Nach der Besetzung des 4*s*-Orbitals folgt die Besetzung der 3*d*-Unterschale, mit den Elementen Scandium (Z = 21, … $3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$) bis Zink (Z = 30, … $3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$). Sie gehören zum *d*-Block, dessen Elemente man **Nebengruppenelemente, Übergangselemente** oder **Übergangsmetalle** nennt. Bei ihnen wird eine innere Schale aufgebaut, weil bereits ein Orbital einer höheren Schale (4*s*) besetzt ist. Die Elemente Scandium bis Zink bilden die erste Übergangsmetallperiode. Nach dem Zink folgen Hauptgruppenelemente mit der Besetzung der 4*p*-Orbitale, nämlich Gallium (Z = 31, … $3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$) bis Krypton ($Z$ = 36, … $3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$), mit dem die 4. Periode endet.

Die 5. Periode beginnt mit Rubidium (Z = 37, … $4s^2 4p^6 5s^1$) und Strontium (Z = 38, … $4s^2 4p^6 5s^2$), bei denen die 5*s*-Unterschale besetzt wird, obwohl 4*d*- und 4*f*-Orbitale noch unbesetzt sind. Es folgt die zweite Übergangsmetallperiode mit der sukzessiven Besetzung der 4*d*-Orbitale bei den Elementen Yttrium (Z = 39, … $4s^2 4p^6 4d^1 5s^2$) bis Cadmium (Z = 48, … $4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2$). Die 5. Periode wird mit der Besetzung der 5*p*-Unterschale bei den Elementen Indium bis Xenon abgeschlossen. Xenon (Z = 54) hat die Konfiguration … $4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$. Die 4*f*-Unterschale ist noch unbesetzt.

In der 6. Periode ist die Abfolge der zu besetzenden Orbitale komplizierter. Es beginnt wieder mit *s*-Block-Elementen, Cäsium (Z = 55, … $4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^1$) und Barium (Z = 56, … $4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^2$). Die nach dem 6*s*-Orbital energetisch nächst höheren Unterschalen 4*f* und 5*d* haben annähernd die gleiche Energie. Für das nächste Elektron, beim Lanthan (Z = 57), ist ein 5*d*-Orbital günstiger; mit einem weiteren Elektron, beim Cer (Z = 58), ändert sich die Abfolge und das 58. Elektron kommt in ein 4*f*-Orbital, ebenso wie das 57. Elektron, das gegenüber dem Lanthan von der 5*d*- zur 4*f*-Unterschale überwechselt. Die Elektronenkonfiguration des Lanthans ist … $4d^{10} 4f^0 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$, die des Cers $4d^{10} 4f^2 5s^2 5p^6 5d^0 6s^2$. Bei den Elementen 58 bis 70 (Cer bis Ytterbium) werden Elektronen in die 4*f*-Unterschale eingebaut. Das Lutetium (Z = 71, $4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$) unterscheidet sich vom Lanthan nur darin, dass die 4*f*-Unterschale beim Lanthan unbesetzt, beim Lutetium voll besetzt ist. Dem Lutetium folgen die Elemente Hafnium bis Quecksilber mit der weiteren Besetzung der 5*d*-Unterschale, dann folgt die Besetzung der 6*p*-Unterschale vom Thallium (Z = 81) bis zum Radon (Z = 86).

Die 7. Periode enthält viele Elemente, die in der Natur nicht vorkommen, sondern durch Kernreaktionen künstlich hergestellt werden. Die Periode folgt dem gleichen Muster wie die 6. Periode. Bei den Elementen 87 und 88 wird das 7*s*-Orbital besetzt, beim Element 89 ein 6*d*-Orbital, dann folgt bei Z = 90 bis Z = 103 der Aufbau der 5*f*-Unterschale. In der 7. Periode gibt es einige Abweichungen von der regelmäßigen Abfolge (Tab. 6.6, S. 94).

Kurzschreibweise für die Elektronenkonfigurationen einiger Elemente:

Li [He]$2s^1$
Mg [Ne]$3s^2$
Fe [Ar]$3d^6 4s^2$
Nd [Xe]$4f^4 6s^2$

Als Kurzschreibweise für Elektronenkonfigurationen kann man die inneren Elektronen mit dem chemischen Symbol des vorausgehenden Edelgases, in eckige Klammern gesetzt, bezeichnen. Die Konfiguration für lod lautet dann [Kr]$4d^{10} 5s^2 5p^5$, wobei [Kr] für die Konfiguration des Kryptons steht, d. h. für $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$.

Die dem Aufbauprinzip folgende Reihenfolge ist nicht zur Interpretation von Prozessen geeignet, bei denen ein Atom Elektronen abgibt (Ionisierung). Die Elektronenkonfiguration für das Eisen-Atom (Fe) ist [Ar]$3d^6 4s^2$ und die des Fe^{2+}-Ions ist [Ar]$3d^6$. Bei der Ionisierung werden die 4*s*-Elektronen abgegeben, obwohl beim Aufbau zuletzt 3*d*-Elektronen hinzugekommen sind. Das Eisen-

Atom hat 26 Protonen im Kern sowie 26 Elektronen; beim Fe^{2+}-Ion sind bei unveränderter Protonenzahl nur 24 Elektronen vorhanden. Auf die nur 24 Elektronen des Fe^{2+}-Ions wirkt eine höhere Kernladung, was die Reihenfolge der Energie der Orbitale ändert. Die Energieabfolgen der Orbitale von Atom und Ion sind nicht gleich. Im Allgemeinen werden bei der Ionisierung zuerst die Elektronen mit den höchsten *n*- und *l*-Werten abgegeben. Elektronenkonfigurationen werden deshalb nach steigendem *n*-Wert und nicht nach der Reihenfolge beim Aufbauprinzip notiert.

6.8 Halb- und vollbesetzte Unterschalen

In Tab. 6.6 (S. 94) sind die tatsächlichen Elektronenkonfigurationen der Atome der Elemente aufgelistet. Die nach dem Aufbauprinzip zu erwartenden Konfigurationen werden für die meisten Elemente durch ihre Spektren und magnetischen Eigenschaften bestätigt. Bei einigen gibt es jedoch Abweichungen in der Regelmäßigkeit der Abfolge der besetzten Orbitale. Die Abweichungen können zum Teil durch eine bevorzugte Stabilität von halb- oder vollbesetzten Unterschalen erklärt werden.

Nach Abb. 6.21 (S. 91) würde man für die 3*d*- und 4*s*-Unterschalen des Chrom-Atoms ($Z = 24$) $3d^4 4s^2$ erwarten, experimentell wird jedoch $3d^5 4s^1$ gefunden. Es muss somit günstiger sein, alle fünf 3*d*-Orbitale mit je einem Elektron zu besetzen. Eine Unterschale, bei der *jedes* Orbital mit genau einem Elektron besetzt ist, nennen wir *halbbesetzt*. Auch beim Molybdän ($Z = 42$) ergibt sich die gleiche Situation mit der Konfiguration $4d^5 5s^1$ anstelle von $4d^4 5s^2$.

Die Bevorzugung der halbbesetzten 4*f*-Unterschale ist beim Gadolinium ($Z = 64$) augenfällig. Anstelle der erwarteten Konfiguration $[Xe]4f^8 6s^2$ haben wir hier $[Xe]4f^7 5d^1 6s^2$ mit halbbesetzter 4*f*-Unterschale.

Beim Kupfer ($Z = 29$) erwarten wir für die zwei letzten Unterschalen die Konfiguration $3d^9 4s^2$, während $3d^{10} 4s^1$ experimentell gefunden wird. Hier manifestiert sich eine bevorzugte Stabilität der vollbesetzten 3*d*-Unterschale. Silber ($Z = 47$) und Gold ($Z = 79$), die zur gleichen Gruppe wie Kupfer gehören, zeigen die gleiche Erscheinung. Auch beim Palladium ($Z = 46$) ist die vollbesetzte 4*d*-Unterschale günstiger, obwohl hier sogar zwei Elektronen von der üblichen Reihenfolge abweichen: … $4d^{10} 5s^0$ anstelle von … $4d^8 5s^2$.

Bevorzugte Stabilität findet man für halb- und vollbesetzte Unterschalen auch dort, wo die Reihenfolge des Aufbauprinzips eingehalten wird. Einige Beispiele werden uns in den Abschnitten 7.2 (S. 101) und 7.3 (S. 103) begegnen. Von größter Bedeutung ist jedoch die Elektronenkonfiguration der Edelgase, bei denen nur vollbesetzte Unterschalen vorhanden sind. Ihre Elektronenkonfiguration, $ns^2 np^6$ für die Schale mit der höchsten Hauptquantenzahl *n*, wird **Edelgaskonfiguration** genannt. Dass sie besonders stabil ist, liegt an der kugelsymmetrischen Ladungsverteilung und zeigt sich in der geringen chemischen Reaktivität dieser Elemente.

Tab. 6.6 Elektronenkonfigurationen der Elemente.

Element	*Z*	1*s*	2*s*	2*p*	3*s*	3*p*	3*d*	4*s*	4*p*	4*d*	4*f*	5*s*	5*p*	5*d*	5*f*	6*s*	6*p*	6*d*	7*s*
H	1	1																	
He	2	2																	
Li	3	2	1																
Be	4	2	2																
B	5	2	2	1															
C	6	2	2	2															
N	7	2	2	3															
O	8	2	2	4															
F	9	2	2	5															
Ne	10	2	2	6															
Na	11	2	2	6	1														
Mg	12	2	2	6	2														
Al	13	2	2	6	2	1													
Si	14	2	2	6	2	2													
P	15	2	2	6	2	3													
S	16	2	2	6	2	4													
Cl	17	2	2	6	2	5													
Ar	18	2	2	6	2	6													
K	19	2	2	6	2	6		1											
Ca	20	2	2	6	2	6		2											
Sc	21	2	2	6	2	6	1	2											
Ti	22	2	2	6	2	6	2	2											
V	23	2	2	6	2	6	3	2											
Cr	24	2	2	6	2	6	5	1											
Mn	25	2	2	6	2	6	5	2											
Fe	26	2	2	6	2	6	6	2											
Co	27	2	2	6	2	6	7	2											
Ni	28	2	2	6	2	6	8	2											
Cu	29	2	2	6	2	6	10	1											
Zn	30	2	2	6	2	6	10	2											
Ga	31	2	2	6	2	6	10	2	1										
Ge	32	2	2	6	2	6	10	2	2										
As	33	2	2	6	2	6	10	2	3										
Se	34	2	2	6	2	6	10	2	4										
Br	35	2	2	6	2	6	10	2	5										
Kr	36	2	2	6	2	6	10	2	6										
Rb	37	2	2	6	2	6	10	2	6			1							
Sr	38	2	2	6	2	6	10	2	6			2							
Y	39	2	2	6	2	6	10	2	6	1		2							
Zr	40	2	2	6	2	6	10	2	6	2		2							
Nb	41	2	2	6	2	6	10	2	6	4		1							
Mo	42	2	2	6	2	6	10	2	6	5		1							
Tc	43	2	2	6	2	6	10	2	6	6		1							
Ru	44	2	2	6	2	6	10	2	6	7		1							
Rh	45	2	2	6	2	6	10	2	6	8		1							
Pd	46	2	2	6	2	6	10	2	6	10									
Ag	47	2	2	6	2	6	10	2	6	10		1							
Cd	48	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2							
In	49	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	1						
Sn	50	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	2						
Sb	51	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	3						
Te	52	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	4						
I	53	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	5						
Xe	54	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6						

Fortsetzung ►

Tab. 6.6 Fortsetzung.

Element	*Z*	1*s*	2*s*	2*p*	3*s*	3*p*	3*d*	4*s*	4*p*	4*d*	4*f*	5*s*	5*p*	5*d*	5*f*	6*s*	6*p*	6*d*	7*s*
Cs	55	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			1			
Ba	56	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			2			
La	57	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6	1		2			
Ce	58	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2	6			2			
Pr	59	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6			2			
Nd	60	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6			2			
Pm	61	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6			2			
Sm	62	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6			2			
Eu	63	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6			2			
Gd	64	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1		2			
Tb	65	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6			2			
Dy	66	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6			2			
Ho	67	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6			2			
Er	68	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12	2	6			2			
Tm	69	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13	2	6			2			
Yb	70	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6			2			
Lu	71	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1		2			
Hf	72	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	2		2			
Ta	73	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	3		2			
W	74	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	4		2			
Re	75	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	5		2			
Os	76	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6		2			
Ir	77	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	7		2			
Pt	78	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	9		1			
Au	79	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		1			
Hg	80	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2			
Tl	81	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	1		
Pb	82	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	2		
Bi	83	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	3		
Po	84	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	4		
At	85	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	5		
Rn	86	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6		
Fr	87	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6		1
Ra	88	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6		2
Ac	89	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	1	2
Th	90	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	2	2
Pa	91	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	2	6	1	2
U	92	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	3	2	6	1	2
Np	93	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	4	2	6	1	2
Pu	94	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	6	2	6		2
Am	95	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6		2
Cm	96	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6	1	2
Bk	97	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	8	2	6	1	2
Cf	98	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	10	2	6		2
Es	99	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	11	2	6		2
Fm	100	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	12	2	6		2
Md	101	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	13	2	6		2
No	102	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6		2
Lr	103	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	1	2
Rf	104	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	2	2
Db	105	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	3	2
Sg	106	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	4	2
Bh	107	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	5	2
Hs	108	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	6	2
Mt	109	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	7	2
Ds	110	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	9	1
Rg	111	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	10	1
Cn	112	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	10	2

6.9 Einteilung der Elemente

Nach ihren Elektronenkonfigurationen trifft man folgende Klassifizierung der Elemente:

Edelgase. Sie stehen am Ende jeder Periode in der Gruppe null. Sie bilden farblose Gase aus Einzelatomen, die diamagnetisch sind und chemisch gar nicht oder nur unter drastischen Bedingungen zur Reaktion zu bewegen sind. Helium hat die Elektronenkonfiguration $1s^2$, bei allen anderen ist sie … ns^2np^6, welches eine besonders stabile Konfiguration ist.

Hauptgruppenelemente. Zu diesen Elementen gehören sowohl Metalle wie Nichtmetalle, und sie unterscheiden sich in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften in weiten Grenzen. Einige von ihnen sind diamagnetisch, andere paramagnetisch. Ihre Verbindungen sind jedoch überwiegend diamagnetisch und farblos. Mit Ausnahme der äußersten Schale, der Valenzschale, sind alle Schalen entweder stabile ns^2np^6-Schalen oder vollständig besetzte Schalen. Die Zahl der Elektronen in der Valenzschale ist gleich der Hauptgruppennummer. Die chemischen Eigenschaften werden von den Valenzelektronen beherrscht.

Übergangsmetalle, auch Nebengruppenelemente oder Übergangselemente genannt. Bei diesen Elementen ist das nach dem Aufbauprinzip zuletzt hinzugekommene Elektron ein *d*-Elektron einer inneren Schale. Die chemischen Eigenschaften hängen von den Elektronen der beiden äußersten Schalen ab; dementsprechend werden die *d*-Elektronen der vorletzten Schale auch zu den Valenzelektronen gerechnet. Alle Elemente sind Metalle, die meisten davon paramagnetisch. Viele ihrer Verbindungen sind paramagnetisch und farbig.

Lanthanoide (seltene Erden) und Actinoide, auch innere Übergangselemente genannt. Sie gehören in die 6. bzw. 7. Periode und folgen den Elementen Barium bzw. Radium. Das nach dem Aufbauprinzip zuletzt hinzugekommene Elektron besetzt (außer bei Lanthan und Actinium) ein *f*-Orbital, das zur zweitletzten Schale gehört. Die chemischen Eigenschaften hängen von den drei letzten Schalen ab. Alle sind paramagnetische Metalle und ihre Verbindungen sind paramagnetisch und überwiegend farbig.

Übungsaufgaben

(Lösungen s. S. 639)

Elektromagnetische Strahlung

6.1 Ordnen Sie nach zunehmender Energie: Infrarotstrahlung, blaues Licht, gelbes Licht, Röntgenstrahlen, Radiowellen, Mikrowellen.

6.2 Berechnen Sie die Frequenz und die Energie eines Quants von:
a. einem γ-Strahl mit der Wellenlänge 0,600 pm
b. einer Mikrowelle mit der Wellenlänge 2,50 cm
c. gelbem Licht mit der Wellenlänge 585 nm

6.3 Berechnen Sie die Wellenlänge und die Energie eines Quants von:
a. Infrarotstrahlung mit der Frequenz $5{,}71 \cdot 10^{12}$ Hz
b. grünem Licht mit der Frequenz $5{,}71 \cdot 10^{14}$ Hz.
Geben Sie das Ergebnis für die Wellenlänge in der SI-Einheit an, welche die kleinste Zahl > 1 ergibt.

6.4 Beim photoelektrischen Effekt werden Elektronen aus der Oberfläche eines Metalls emittiert, wenn das Metall mit Licht bestrahlt wird. Um aus Barium ein Elektron zu emittieren, wird ein Photon mit einer Mindestenergie von $3{,}97 \cdot 10^{-19}$ J benötigt.
a. Welche Wellenlänge (in nm) gehört zu diesem Wert?
b. Ist blaues Licht der Wellenlänge 450 nm dazu geeignet?

6.5 Beim photoelektrischen Effekt werden aus der Oberfläche von Gold Elektronen emittiert, wenn das Gold mit Licht einer Wellenlänge von 258 nm oder weniger bestrahlt wird.
a. Welche Mindestenergie (in Joule) wird benötigt, um ein Elektron zu emittieren?
b. Wenn das Photon eine höhere als die Mindestenergie besitzt, so erhält das emittierte Elektron die überschüssige Energie in Form von kinetischer Energie. Welche kinetische Energie hat das Elektron bei Verwendung von Licht mit 200 nm Wellenlänge?

6.6 Aus wie vielen Photonen besteht ein Lichtsignal von $1{,}00 \cdot 10^{-16}$ J bei einer Wellenlänge von 750 nm?

6.7 Ein Lichtblitz aus einem Laser bestehe aus 10^{15} Photonen und habe eine Wellenlänge von 694 nm. Welche Energie hat der Lichtblitz?

Atomspektren

6.8 Welche Wellenlänge (in nm) hat das Licht der Spektrallinien, die von folgenden Elektronenübergängen im Wasserstoff-Atom herrühren?
a. $n = 6 \rightarrow n = 1$
b. $n = 5 \rightarrow n = 3$
c. $n = 2 \rightarrow n = 1$

6.9 Die Spektrallinien des Wasserstoff-Atoms im sichtbaren Bereich des Spektrums gehören zu Elektronenübergängen von höheren Niveaus auf das Niveau $n = 2$. Welcher Elektronenübergang entspricht der Spektrallinie:
a. 434,0 nm?
b. 379,8 nm?

6.10 Die Pfund-Serie im Wasserstoffspektrum hat Linien mit Wellenlängen von 2,279 bis 7,459 µm. Welche sind die zugehörigen Elektronenübergänge?

6.11 Nach dem Moseley-Gesetz besteht zwischen der Frequenz ν einer charakteristischen Linie im Röntgenspektrum und der Ordnungszahl Z die Beziehung $\nu = 25{,}0 \cdot 10^{14} \cdot (Z - 1)^2$ Hz. Welche Ordnungszahl hat das Element, dessen entsprechende Spektrallinie eine Wellenlänge von
a. 0,833 nm,
b. 0,153 nm hat?

6.12 Welche Wellenlänge gehört zur Röntgenspektrallinie von $_{30}$Zn entsprechend der Formel in Aufgabe 6.11?

Wellenmechanik

6.13 Welche de Broglie-Wellenlänge gehört zu einem H_2-Molekül ($m = 3{,}35 \cdot 10^{-24}$ g), das $2{,}45 \cdot 10^3$ m/s schnell ist?

6.14 Wenn die de Broglie-Wellenlänge eines Elektrons ($m = 9{,}11 \cdot 10^{-28}$ g) 100 pm beträgt, wie schnell bewegt sich das Elektron?

6.15 Berechnen Sie mit Hilfe von Gleichung (6.8) (S. 81)
a. die Mindestungenauigkeit für die Geschwindigkeit eines Teilchens der Masse 1,00 g, wenn sein Ort auf 10,0 pm genau bekannt ist;
b. die Mindestungenauigkeit für den Ort eines Protons ($m = 1{,}67 \cdot 10^{-24}$ g), dessen Geschwindigkeit auf 1,00 m/s genau bekannt ist.

6.16 Beschreiben Sie die Unterschalen der Schale $n = 4$ eines Atoms.

6.17 Geben Sie die Quantenzahlen für jedes Elektron eines Stickstoff-Atoms an (positive m- und s-Werte zuerst verwenden).

6.18 Wie viele Elektronen können jeweils gemeinsam die folgenden Quantenzahlen haben?
a. $n = 4$
b. $n = 2, l = 2$
c. $n = 2, l = 0$
d. $n = 4, l = 2, m = 3$
e. $n = 4, l = 3, m = -2$
f. $n = 3, l = 1$

6.19 Im Grundzustand von $_{33}$As:
a. Wie viele Elektronen haben $l = 1$ als eine ihrer Quantenzahlen?
b. Wie viele Elektronen haben $m = 0$ als eine ihrer Quantenzahlen?

6.20 Skizzieren Sie das Orbitaldiagramm für die Elektronenkonfiguration von $_{28}$Ni und notieren Sie seine Elektronenkonfiguration.

6.21 Atome welcher Elemente haben folgende Elektronenkonfiguration ihrer Außenelektronen im Grundzustand?
a. $3s^2 3p^5$
b. $3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$
c. $4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^5 5s^2 5p^6 6s^2$
d. $4s^2 4p^6$

6.22 Geben Sie die Zahl der ungepaarten Elektronen für die Atome der Aufgabe 6.21 an. Welche Elemente sind paramagnetisch?

6.23 Welche Elektronenkonfiguration haben:
a. $_{56}$Ba
b. $_{82}$Pb
c. $_{39}$Y
d. $_{54}$Xe

6.24
a. Welche Elemente haben halbbesetzte 4p-Unterschalen?
b. Welche Metallatome der 4. Periode haben keine ungepaarten Elektronen?
c. Welche Nichtmetallatome der 2. Periode haben ein ungepaartes Elektron?

7 Eigenschaften der Atome und die Ionenbindung

Übersicht

7.1 Atomgröße · *99*
7.2 Ionisierungsenergien · *101*
7.3 Elektronenaffinitäten · *103*
7.4 Die Ionenbindung · *105*
7.5 Gitterenergie · *106*
7.6 Arten von Ionen · *108*
7.7 Ionenradien · *110*
7.8 Nomenklatur von Ionenverbindungen · *112*

Übungsaufgaben · *113*

Zusammenfassung

Die *effektive Größe* eines Atoms hängt von der Art der Bindung ab. Sie ist eine der *periodischen Eigenschaften* der Elemente, ebenso wie die *Ionisierungsenergie* und die *Elektronenaffinität*. Die effektive Atomgröße wird mit Hilfe von Atomradien erfasst, wobei Kovalenzradien, metallische Atomradien, Ionenradien und van der Waals-Radien unterschieden werden.

Bei der Bildung von *Ionenverbindungen* geben Metall-Atome Elektronen ab und werden zu Kationen, Nichtmetall-Atome nehmen Elektronen auf und werden zu Anionen. Die treibende Kraft zum Aufbau von Ionenverbindungen ist die elektrostatische Anziehung zwischen positiv und negativ geladenen Ionen; sie führt zur Bildung eines *Ionenkristalls* unter Freisetzung der *Gitterenergie*. Die Gitterenergie kann mit Hilfe des *Born-Haber-Zyklus* aus experimentell bestimmbaren Enthalpiewerten berechnet werden.

In Ionenkristallen sind die Anionen im Allgemeinen größer als die Kationen; ihre *Ionenradien* werden aus den Abständen zwischen den Ionen berechnet. Kationen sind kleiner und Anionen größer als die Atome, aus denen sie entstehen.

Bei der Benennung einer Ionenverbindung wird zuerst das Kation, dann das Anion genannt. Der Name eines einatomigen Kations entspricht dem Namen des Elements, gegebenenfalls gefolgt von einer Zahl in Klammern zur Bezeichnung der Ladung. Namen von einatomigen Anionen werden aus den lateinischen Namen der Elemente und der Endung *-id* gebildet. Namen einiger mehratomiger Anionen sind in Tab. 7.7 (S. 112) aufgeführt.

Schlüsselworte (s. Glossar)

Potenzialkurve
Bindungslänge
Effektive Atomgröße

Kovalenzradius
Van der Waals-Radius

Ionisierungsenergie
Elektronenaffinität

Edelgaskonfiguration
Ionenbindung
Anion
Kation

Isoelektronisch
Koordinationszahl
Ionenradius

Ionenverbindung
Gitterenergie
Born-Haber-Zyklus

Ionen-Art s^2; s^2p^6; d^{10}; $d^{10}s^2$

Mit Ausnahme der Edelgase haben die Atome der chemischen Elemente eine große Tendenz, sich miteinander zu verbinden. Bildet sich eine solche Bindung, treten Veränderungen in der Elektronenverteilung auf. Je nach der Art der Elektronenverteilung werden folgende Arten von chemischer Bindung unterschieden:

- Die **Ionenbindung** kommt zustande, wenn Elektronen von Atomen einer Sorte auf Atome einer anderen Sorte übergehen. Die Atome eines der reagierenden Elemente geben Elektronen ab und werden zu positiv geladenen Ionen. Die Atome des anderen Reaktanden nehmen die Elektronen auf und werden zu negativ geladenen Ionen. Die elektrostatische Anziehung hält die entgegengesetzt geladenen Ionen zusammen.
- Bei der **kovalenten Bindung** (Kapitel 8 und 9) teilen sich Atome gemeinsam Elektronen. Eine einfache kovalente Bindung besteht aus einem Elektronenpaar, das zwei Atomen gemeinsam angehört. Moleküle bestehen aus Atomen, die über kovalente Bindungen miteinander verknüpft sind.
- Die Bindung in Metallen und Legierungen („**metallische Bindung**“, Abschnitt 9.9, S. 146) ist ein Sonderfall der kovalenten Bindungen. Zahlreiche Atome sind zusammengefügt; jedes davon trägt mit einem oder mehreren Außenelektronen zu einem „Elektronengas“ bei. Das Elektronengas besteht aus einer sehr großen Zahl von *delokalisierten* Elektronen, die allen Atomen gemeinsam angehören und sie zusammenhalten. Die Elektronen des Elektronengases können sich frei durch die Gesamtstruktur bewegen.
- Bei Wasserstoff-Brückenbindungen treten kovalent gebundene aber partiell positiv geladene H-Atome mit einem freien Elektronenpaar eines benachbarten Atoms in bindende Wechselwirkung.

Außer diesen Bindungstypen sind immer die **van der Waals-Wechselwirkungen** vorhanden (Abschnitt 11.1, S. 171). Sie sind vergleichsweise schwache, immer anziehend wirkende Kräfte.

Wir betrachten zunächst einige Atomeigenschaften, die zum Verständnis der chemischen Bindung von Bedeutung sind.

7.1 Atomgröße

Wie sich Atome chemisch verhalten, hängt in erster Linie von ihrer Kernladung und von ihrer Elektronenkonfiguration ab. Außerdem ist ihre effektive Größe von Bedeutung. Die Bestimmung der Größe ist jedoch problematisch. Nach der Wellenmechanik hat die Elektronendichte in einem Atom in einem bestimmten Abstand vom Atomkern ein Maximum und nimmt dann mit zunehmendem Abstand asymptotisch gegen null ab. Man darf sich somit ein Atom nicht als harte Kugel mit definierter Oberfläche vorstellen; auch kann die Größe eines Atoms nicht exakt angegeben werden.

Man kann jedoch den Abstand zwischen den Kernen aneinandergebundener Atome mit hoher Genauigkeit messen. Wenn zwei Atome aus größerer Entfernung unter Ausbildung einer chemischen Bindung aufeinander zukommen, so macht sich eine zunehmende Anziehungskraft bemerkbar. Die Atome können sich jedoch nicht beliebig nahe kommen; wenn sich ihre Elektronenwolken gegenseitig zu sehr durchdringen und die Atomkerne einander zu nahe kommen, überwiegt eine abstoßende Kraft. Bei der Annäherung der Atome wird zunächst Energie frei, ihre gemeinsame innere Energie nimmt ab. Nach dem Durchschreiten eines Energieminimums ist zur weiteren Annäherung jedoch Energie aufzuwenden. Die in Abb. 7.1 gezeigte Kurve gibt die Verhältnisse wieder; man nennt sie eine **Potenzialkurve** (genauer müsste sie *Kurve der potenziellen Energie* genannt werden). Die aneinandergebundenen Atome halten einen Abstand voneinander ein, welcher dem Energieminimum der Potenzialkurve entspricht. Als interatomarer Abstand ist der Abstand zwischen den Atomkernen zu verstehen.

Die Abhängigkeit der abstoßenden Kraft vom Abstand ist für ein gegebenes Atompaar immer gleich, die anziehende Kraft hängt dagegen von der Art der chemischen Bindung zwischen ihnen ab. Wirkt zwischen den Atomen nur die schwache van der Waals-Anziehung, so wird sich ein größerer Gleichgewichtsabstand einstellen als wenn es zur Bildung der stärkeren kovalenten Bindung kommt.

Ein Chlor-Molekül (Cl—Cl) wird durch eine kovalente Bindung zusammengehalten; die *Bindungslänge*, d. h. der Abstand zwischen den Kernen der Chlor-Atome beträgt 198 pm. Die Hälfte dieses Wertes, 99 pm, kann als Atomradius des Chlor-Atoms bei kovalenter Bindung angesehen werden. Wir nennen diesen Wert den **Kovalenzradius** des Chlor-Atoms. Im Diamanten, in dem Kohlenstoff-Atome kovalent aneinander gebunden sind, beträgt der C—C-Abstand 154 pm; für das C-Atom berechnen wir daraus einen Kovalenzradius von 77 pm. Durch Addieren der Kovalenzradien für das Chlor- und das Kohlenstoff-Atom erhalten wir den Wert 99 + 77 = 176 pm. Dieser Wert entspricht dem tatsächlich gemessenen C—Cl-Atomabstand in C—Cl-Verbindungen. Je nachdem, welche anderen Atome noch an ein Atom gebunden sind, können die tatsächlichen Bindungslängen von der Summe der Kovalenzradien abweichen. Die Abweichungen machen oft nur wenige Picometer aus.

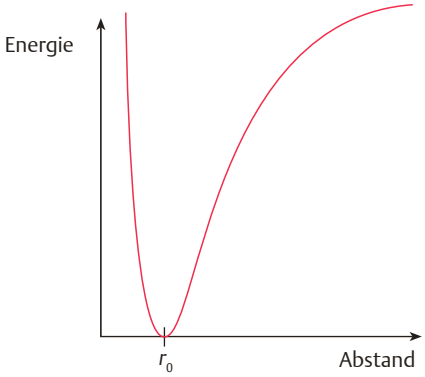


Abb. 7.1 Kurve für den Energiegehalt von zwei aneinandergebundenen Atomen als Funktion ihres Abstands („Potenzialkurve“).
r_0 = Gleichgewichtsabstand.

Es ist nicht korrekt, anstelle von Bindungslänge „Bindungsabstand“ zu sagen, da dies der „Abstand zwischen zwei Bindungen“ bedeutet.

Beispiel 7.1

Welche Bindungslängen sind im Methanol-Molekül ($H_3C—O—H$) zu erwarten?

Mit den Kovalenzradien aus Tab. 7.1 ergeben sich:

H—C 32 + 77 = 109 pm
C—O 77 + 66 = 143 pm
O—H 66 + 32 = 98 pm

Die gemessenen Werte betragen 109,6, 142,7 und 95,3 pm.

Tab. 7.1 Kovalenzradien für Einfachbindungen (jeweils obere Zeile) und van der Waals-Radien (untere Zeile) von einigen Hauptgruppenelementen in Picometer.

H 32 120	**B** 82	**C** 77 170	**N** 70 155	**O** 66 152	**F** 64 147
	Al 125	**Si** 117	**P** 110 180	**S** 103 180	**Cl** 99 175
	Ga 126	**Ge** 122	**As** 121 185	**Se** 117 190	**Br** 114 185
	In 144	**Sn** 140	**Sb** 141 200	**Te** 137 205	**I** 133 200

In Verbindungen, die aus Molekülen bestehen, sind im festen Zustand die Moleküle in geordneter Weise gepackt. Zwischen den Molekülen wirkt nur die van der Waals-Anziehung (Abschnitt 11.1, S. 171). Bei Chlor-Verbindungen kommen sich Cl-Atome aus verschiedenen Molekülen nicht näher als etwa 350 pm. Die Hälfte dieses Wertes, 175 pm, nennen wir den **van der Waals-Radius**. Bezüglich der van der Waals-Kräfte hat das Chlor-Atom eine größere *effektive Größe* als bezüglich der kovalenten Bindungskraft. Werte für die Kovalenzradien und für die van der Waals-Radien von einigen Hauptgruppenelementen sind in Tab. 7.1 zusammengestellt.

Beispiel 7.2

Wie nahe werden sich die Brom-Atome zwischen benachbarten Molekülen in festem Tetrabrommethan (CBr_4) kommen?

Sie werden den Br···Br-van der Waals-Abstand einhalten. Nach Tab. 7.1 sind das 2 · 185 pm = 370 pm. Tatsächlich beginnen in CBr_4-Kristallen die Br···Br-Kontaktabstände bei 356 pm, die häufigsten Abstände liegen zwischen 375 und 390 pm.

Weitere effektive Größen von Atomen werden wir als Ionenradien in Abschnitt 7.7 (S. 110) und als Metall-Atomradien in Abschnitt 12.3 (S. 187) kennenlernen. Der effektive Radius eines Atoms hängt somit von den jeweiligen Bindungskräften ab. Zuweilen wird der Terminus „Atomradius“ ohne weiteren Hinweis auf die Bindungsverhältnisse verwendet; im Allgemeinen ist dann die Hälfte des kürzesten interatomaren Abstands im reinen Element gemeint.

Abb. 7.2 zeigt eine Auftragung der Kovalenzradien der Elemente gegen die Ordnungszahl. Man erkennt zweierlei Tendenzen:

- Innerhalb einer Gruppe des Periodensystems nimmt die effektive Größe mit zunehmender Ordnungszahl zu; vgl. die Werte für die 1. Hauptgruppe (Li, Na, K, Rb, Cs) und für die 7. Hauptgruppe (F, Cl, Br, I) in Abb. 7.2. Die Zunahme ist leicht verständlich, von einem Element zum nächsten in einer Gruppe kommt jeweils eine Elektronenschale hinzu.
  Die Zunahme der Ordnungszahl bedeutet allerdings auch eine Zunahme der positiven Ladung des Atomkerns, welche die Elektronenhülle zunehmend anzieht und damit eine abnehmende Atomgröße bewirken sollte. Die äußeren Elektronen sind jedoch nicht der vollen Kernladung ausgesetzt; die zwischen ihnen und dem Kern befindlichen Elektronen schirmen den Kern ab. Die Zahl der abschirmenden Elektronen nimmt innerhalb einer Gruppe mit der Ordnungszahl zu. Die effektive Kernladung, die auf ein Außenelektron wirkt, entspricht somit nicht der Kernladung. Die Atomgröße wird deshalb im Wesentlichen durch den Wert n der Hauptquantenzahl der Außenelektronen bestimmt.

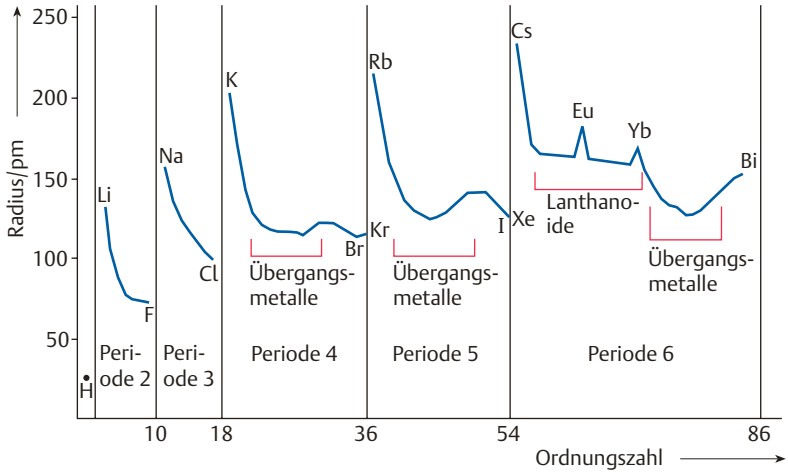


Abb. 7.2 Kovalenzradien für die Elemente. Bei den Edelgasen sind nur Werte für Krypton und Xenon bekannt (1 pm = 10^{-12} m).

- Bei den Hauptgruppenelementen nehmen die Kovalenzradien (ebenso wie die van der Waals-Radien) innerhalb einer Periode von links nach rechts ab (vgl. die Kurve für die 2. oder 3. Periode in Abb. 7.2). Innerhalb einer Periode kommt von Atom zu Atom je ein Elektron zur *gleichen Schale* hinzu, bei gleichzeitiger Erhöhung der Kernladung. Elektronen in der gleichen Schale bewirken kaum eine Abschirmung der Kernladung. Die zunehmende Kernladung bewirkt ein Schrumpfen der Elektronenwolke innerhalb der Periode.
  Die Nebengruppenelemente weichen von diesem Muster ab. Bei ihnen kommt von Element zu Element ein Elektron zu einem *d*-Orbital einer inneren Schale hinzu. Die Wirkung der Kernladung auf die äußere, größenbestimmende Schale wird durch die zunehmende Zahl der inneren Elektronen abgeschirmt. Bei den Nebengruppenelementen beobachtet man innerhalb einer Periode zunächst nur eine geringere Abnahme der Atomradien und gegen Ende der Periode sogar eine Zunahme.

Die generellen Tendenzen bei den Atomradien werden in Abb. 7.3 schematisch dargestellt. Allgemein sind die Atomradien von Metallen größer als die von Nichtmetallen. Die Kovalenzradien der meisten Metalle liegen über 120 pm, die der meisten Nichtmetalle unter 120 pm.

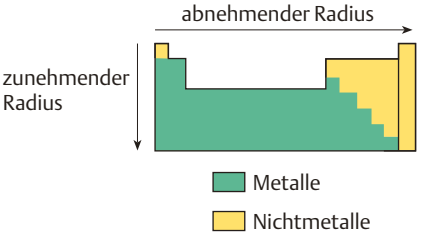


Abb. 7.3 Generelle Tendenzen bei den Atomradien im Periodensystem.

7.2 Ionisierungsenergien

Die aufzuwendende Energie, um einem Atom im Grundzustand das am schwächsten gebundene Elektron zu entreißen, heißt die **erste Ionisierungsenergie**:

$$A(g) \rightarrow A^+(g) + e^-$$

A(g) symbolisiert ein Atom eines beliebigen Elements im Gaszustand. Da das Elektron gegen die Anziehungskraft des Atomkerns entfernt werden muss, ist beim Ionisierungsprozess in jedem Fall Energie zuzuführen. Diese Energie ist bei allen Atomen sehr hoch und beträgt bei einem besonders leicht zu ionisierenden Atom wie Natrium bereits 496 kJ/mol.

Die Ionisierungsenergie für ein einzelnes Elektron wird meist in Elektronenvolt pro Atom (eV/Atom) angegeben, für ein Mol Elektronen in Kilojoule pro Mol.

Erste Ionisierungsenergie für Natrium:
$Na(g) \rightarrow Na^+(g) + e^-$
$\Delta H = +496$ kJ/mol

Definition

Ein **Elektronenvolt** entspricht der kinetischen Energie eines Elektrons, das durch ein elektrisches Potenzial von 1 Volt im Vakuum beschleunigt wurde;
1 eV = $1{,}6022 \cdot 10^{-19}$ J
1 eV/Atom ≙ 96,487 kJ/mol.

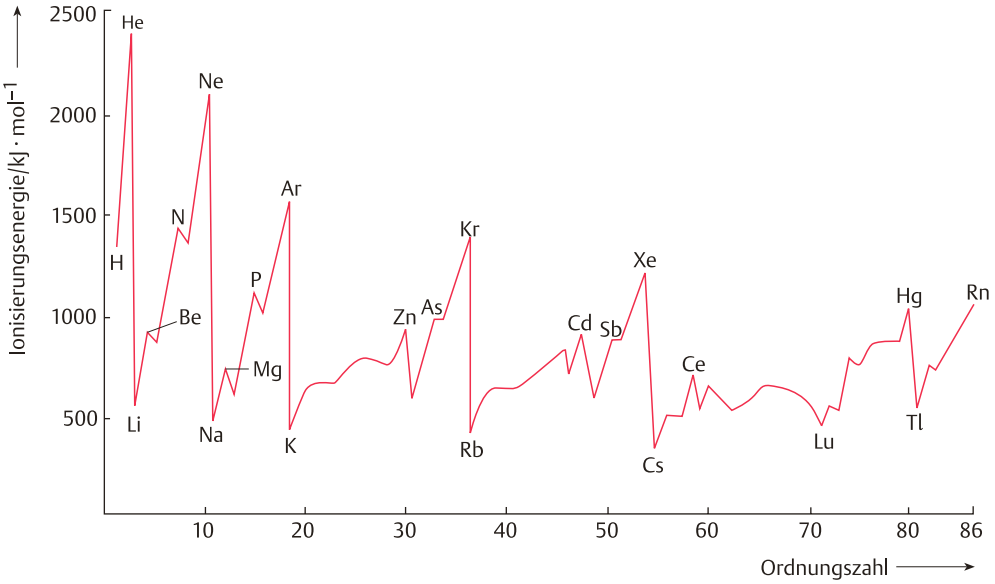


Abb. 7.4 Auftragung der ersten Ionisierungsenergie der Elemente gegen die Ordnungszahl.

In Abb. 7.4 ist die erste Ionisierungsenergie gegen die Ordnungszahl der Elemente aufgetragen. Man erkennt folgende Tendenzen:

- Allgemein nimmt die Ionisierungsenergie innerhalb einer Periode von links nach rechts zu (vgl. den Kurvenverlauf von Li bis Ne oder Na bis Ar). Die Wegnahme eines Elektrons wird immer schwieriger, weil die Atome kleiner werden und die effektive Kernladung zunimmt.
- Allgemein nimmt die Ionisierungsenergie innerhalb einer Hauptgruppe des Periodensystems mit zunehmender Ordnungszahl ab (vgl. die Gruppen He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn sowie Li, Na, K, Rb, Cs in Abb. 7.4). Die Zunahme der Kernladung wird weitgehend von der Abschirmung durch die inneren Elektronen kompensiert. Die Atomgröße nimmt zu, das zu entfernende Elektron entstammt von Element zu Element einer zunehmend weiter außen liegenden Schale. Das Entfernen eines Elektrons wird zunehmend leichter.

Bei den Nebengruppenelementen nimmt die Ionisierungsenergie innerhalb einer Periode weniger stark zu als bei den Hauptgruppenelementen. In der Reihe der Lanthanoide bleibt die Ionisierungsenergie sogar annähernd konstant. Bei ihnen wird nach dem Aufbauprinzip das zuletzt hinzugekommene Elektron einer inneren Schale zugefügt; die resultierende Zunahme der Abschirmung kompensiert die Zunahme der Kernladung.

Für Metalle ist eine relativ niedrige Ionisierungsenergie charakteristisch. Bei chemischen Reaktionen verlieren sie leicht Elektronen und werden zu positiv geladenen Ionen. Nichtmetalle haben dagegen relativ hohe Ionisierungsenergien. Die Ionisierungsenergien für die meisten Metalle liegen unter 1000 kJ/mol, für die meisten Nichtmetalle über 1000 kJ/mol.

Die allgemeinen Tendenzen für die erste Ionisierungsenergie sind in Abb. 7.5 schematisch dargestellt. Die reaktivsten Metalle, die am leichtesten Elektronen verlieren, finden sich im Periodensystem links unten. Neben den genannten allgemeinen Tendenzen erkennt man in Abb. 7.4 noch einige Besonderheiten, die mit der Elektronenkonfiguration zusammenhängen. Man erkennt Maxima für die Ionisierungsenergie bei folgenden Elementen:

- Edelgase (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn), denen die Elektronenkonfiguration ns^2np^6 für die Außenschale zukommt (ausgenommen He mit der Konfiguration $1s^2$).

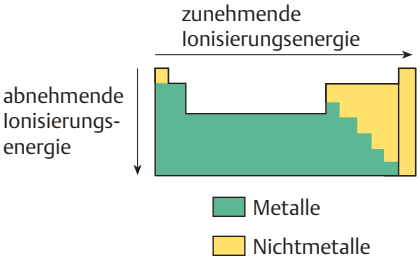


Abb. 7.5 Generelle Tendenzen für die Ionisierungsenergie im Periodensystem.

Tab. 7.2 Ionisierungsenergien für die Metalle der dritten Periode.

Metall	Gruppe	Ionisierungsenergien/(kJ · mol^{-1})			
		erste	zweite	dritte	vierte
Na	I A	+496	+4563	+6913	+9541
Mg	II A	+738	+1450	+7731	+10 545
Al	III A	+578	+1817	+2745	+11 575

- Die Elemente Be, Mg, Zn, Cd und Hg, bei denen die *s*-Unterschale der Außenschale und, soweit vorhanden, die *d*-Unterschalen von inneren Schalen vollständig besetzt sind.
- Die Elemete N, P, As und (weniger ausgeprägt) Sb, bei denen die *p*-Unterschale der Außenschale halbbesetzt ist (ns^2np^3).

Die Ionisierungsenergie dieser Elemente ist höher als die der ihnen folgenden Elemente. Dies gilt in besonderem Maß für die Edelgase. Die zugehörigen drei Typen der Elektronenkonfiguration sind relativ stabil.

Die **zweite Ionisierungsenergie** entspricht dem aufzuwendenden Energiebetrag, um von einem einfach positiv geladenen Ion ein zweites Elektron zu entfernen:

Zweite Ionisierungsenergie für Natrium:
$Na^+(g) \rightarrow Na^{2+}(g) + e^-$
ΔH = +4563 kJ/mol

$$A^+(g) \rightarrow A^{2+}(g) + e^-$$

Die **dritte Ionisierungsenergie** ist bei der Wegnahme eines dritten Elektrons von einem zweifach positiv geladenen Ion aufzuwenden. Je höher die positive Ladung eines Ions ist, umso schwieriger wird es, ein Elektron zu entfernen. Dementsprechend nehmen die Ionisierungsenergien in der Reihenfolge

erste < zweite < dritte usw.

zu. Die Beträge oberhalb der dritten Ionisierungsenergien liegen derart hoch, dass Ionen mit höheren Ladungen als 3+ sehr selten sind.

Werte für die Ionisierungsenergien der ersten drei Elemente der 3. Periode sind in Tab. 7.2 angegeben. Wie erwartet, nehmen die Werte von der ersten zur vierten Ionisierungsenergie zu. Man beachte jedoch die sprunghafte Zunahme, nachdem die Valenzelektronen entfernt worden sind (Stufenlinie in Tab. 7.2). Die Zahl der Valenzelektronen entspricht der (Haupt-)Gruppennummer. Nachdem die Valenzelektronen entfernt sind, müssen Elektronen aus der Schale unter der Valenzschale entfernt werden; diese hat die sehr stabile Konfiguration $2s^2 2p^6$ des Edelgases Neon.

7.3 Elektronenaffinitäten

Die Energie, die bei der Aufnahme eines Elektrons durch ein Atom im Gaszustand umgesetzt wird, ist die **erste Elektronenaffinität:**

$$A(g) + e^- \rightarrow A^-(g)$$

Wegen der Aufnahme eines Elektrons entsteht dabei ein negativ geladenes Ion. Werte für die Elektronenaffinitäten der Hauptgruppenelemente sind in Tab. 7.3 aufgeführt. Wenn sich ein Elektron einem Atom nähert, so wird es vom Atomkern angezogen, aber von den Elektronen des Atoms abgestoßen. Je nachdem, ob die Anziehung oder die Abstoßung überwiegt, wird Energie freigesetzt oder benötigt, um ein negativ geladenes Ion zu bilden. Für die Mehrzahl der Elemente wird bei der Elektronenaufnahme Energie freigesetzt. Zum Beispiel wer-

$F(g) + e^- \rightarrow F^-(g)$ $\Delta H = -328$ kJ/mol

$Ne(g) + e^- \rightarrow Ne^-(g)$ $\Delta H = +29$ kJ/mol

den 328 kJ/mol frei, wenn Fluor-Atome je ein Elektron aufnehmen. In manchen Fällen ist jedoch die Zufuhr von Energie notwendig; Neon-Atome nehmen zum Beispiel nur bei Energiezufuhr Elektronen auf.

Ein kleines Atom sollte eine größere Tendenz zur Elektronenaufnahme haben als ein großes Atom. Das zusätzliche Elektron ist in einem kleinen Atom im Mittel dem Atomkern näher. Entsprechend der Abnahme der Atomradien innerhalb einer Periode von links nach rechts erwarten wir somit immer negativere Werte für die Elektronenaffinitäten. Diese Tendenz wird im Großen und Ganzen beobachtet (Tab. 7.3).

Es gibt jedoch Ausnahmen. In der 2. Periode finden wir zum Beispiel beim Beryllium (vollbesetzte 2*s*-Unterschale), Stickstoff (halbbesetzte 2*p*-Unterschale) und Neon (alle Unterschalen vollbesetzt) Werte, die aus der Reihe fallen. Diese Elemente verfügen über relativ stabile Elektronenkonfigurationen und nehmen nicht so leicht Elektronen auf. Entsprechende Ausnahmen findet man in den anderen Perioden. In allen Perioden ist das Element mit der größten Tendenz zur Elektronenaufnahme (negativste Elektronenaffinität) dasjenige der 7. Hauptgruppe (F, Cl, Br, I, At). Diesen Elementen fehlt gerade ein Elektron pro Atom, um die Edelgaskonfiguration ns^2np^6 zu erreichen.

Für die **zweite Elektronenaffinität** gibt es nur für wenige Elemente experimentell bestimmte Werte. Sie beziehen sich auf die Aufnahme eines zweiten Elektrons durch ein einfach negativ geladenes Ion. Da das negativ geladene Ion und das Elektron einander abstoßen, muss Energie aufgewandt werden. Alle zweiten Elektronenaffinitäten haben haben positive Vorzeichen.

Bei der Berechnung der Gesamtenergie zur Bildung eines mehrfach negativ geladenen Ions müssen alle Einzelelektronenaffinitäten mit ihren Vorzeichen berücksichtigt werden, zum Beispiel:

$O(g) + e^- \rightarrow O^-(g)$ $\Delta H = -141$ kJ/mol

$O^-(g) + e^- \rightarrow O^{2-}(g)$ $\Delta H = +845$ kJ/mol

Gesamtvorgang: $O(g) + 2\,e^- \rightarrow O^{2-}(g)$ $\Delta H = +704$ kJ/mol

Tab. 7.3 Elektronenaffinitäten in kJ · mol^{-1}. Werte in Klammern sind theoretisch berechnete Werte. Die übrigen Werte wurden experimentell bestimmt.

A. Aufnahme von einem Elektron

H –73						He (+21)
Li –60	Be (>0)	B –27	C –122	N 6	O –141	F –328	Ne (+29)
Na –53	Mg (>0)	Al –42	Si –134	P –72	S –200	Cl –349	Ar (+35)
K –48	Ca –3	Ga –40	Ge –119	As –77	Se –195	Br –325	Kr (+39)
Rb –47	Sr –5	In –39	Sn –107	Sb –101	Te –190	I –295	Xe (+41)
Cs –45	Ba –14	Tl –14	Pb –35	Bi –91	Po –183	At –270	Rn (+41)

B. Aufnahme von zwei Elektronen

O +704	S +322

Gruppe	I A 1	II A 2	III A 13	IV A 14	V A 15	VI A 16	VII A 17	0 18
Atom	Na•	•Mg•	•Al•	•Si•	•P:	•S:	•Cl:	:Ar:
Ion	Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}		$:P:^{3-}$	$:S:^{2-}$	$:Cl:^-$	

Abb. 7.6 Symbole für die Elemente und Ionen der Hauptgruppenelemente der 3. Periode. Die ein bis acht Valenzelektronen sind als Punkte neben dem Elementsymbol dargestellt.

Obwohl das Oxid-Ion O^{2-} eine Edelgas-Elektronenkonfiguration aufweist, ist offensichtlich, dass es als freies Teilchen nicht existenzfähig ist, es würde sich unter Abspaltung eines Elektrons und Energieabgabe in O^{1-} umwandeln. Im Kontakt mit Kationen in ionischen Kristallen oder Salzschmelzen ist es hingegen existenzfähig.

7.4 Die Ionenbindung

Bei Hauptgruppenelementen sind nur die Elektronen der Außenschale in *s*- und *p*-Orbitalen an chemischen Reaktionen beteiligt. Die Zahl dieser Valenzelektronen ist gleich der Hauptgruppennummer (römische Zahlen in Abb. 7.6).

Natrium gehört zur 1. Hauptgruppe und hat ein Valenzelektron pro Atom. Chlor steht in der 7. Hauptgruppe und hat sieben Valenzelektronen. Bei der Reaktion eines Natrium-Atoms mit einem Chlor-Atom gibt das Natrium-Atom sein Valenzelektron ab, das Chlor-Atom nimmt es auf:

$$Na\bullet + \bullet\ddot{Cl}: \longrightarrow Na^+ + :\ddot{Cl}:^-$$

Da das Natrium-Atom ein Elektron verloren hat und nur noch über 10 Elektronen verfügt, während der Kern nach wie vor 11 Protonen enthält, hat das Natrium-Ion die Ladung 1+. Im Chlorid-Ion sind 18 Elektronen und 17 Protonen vorhanden, es hat die Ladung 1–. Bei der Reaktion ist die Zahl der vom Natrium abgegebenen Elektronen gleich der Zahl der vom Chlor aufgenommenen Elektronen. In der resultierenden Verbindung sind Na^+- und Cl^--Ionen im Verhältnis 1 : 1 vorhanden. Sie ordnen sich zu einem Ionen-Kristall (Abb. 7.7 und Abb. 7.8).

Im Natriumchlorid-Kristall gehört kein Ion exklusiv zu einem anderen Ion. Jedes Natrium-Ion ist von sechs Chlorid-Ionen umgeben, jedes Chlorid-Ion ist von sechs Natrium-Ionen umgeben. Die Zahl der nächsten Nachbarionen um ein Ion nennt man die **Koordinationszahl**. Da die nächsten Nachbarionen eines Ions immer entgegengesetzt geladen sind, überwiegen im Ionenkristall die Anziehungskräfte gegenüber den abstoßenden Kräften. Die Netto-Anziehung hält den Kristall zusammen und ist das Wesen der **Ionenbindung**.

Die vollständigen Elektronenkonfigurationen der Atome und Ionen bei dieser Reaktion sind:

$$Na(1s^2 2s^2 2p^6 3s^1) \rightarrow Na^+(1s^2 2s^2 2p^6) + e^-$$
$$Cl(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5) + e^- \rightarrow Cl^-(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6)$$

Das Na^+-Ion hat die gleiche Elektronenkonfiguration wie ein Neon-Atom und das Cl^--Ion hat die gleiche Konfiguration wie ein Argon-Atom. Die Ionen sind **isoelektronisch** mit Neon- bzw. Argon-Atomen.

Zusammenfassung

Als Wiederholung der Ausführungen in Abschnitt 2.6 (S. 37) und 3.1.2 (S. 42) fassen wir zusammen:

1. Ein Ion besteht aus einem oder mehreren Atomen und hat eine elektrische Ladung. Ein *Kation* ist *positiv* geladen. Ein *Anion* ist *negativ* geladen.
2. Ein *einatomiges Ion* besteht aus einem Atom. *Metall-Atome* bilden *Kationen*. *Nichtmetall-Atome* bilden Anionen.
3. Ein *mehratomiges Ion*, auch *Molekülion* genannt, ist ein elektrisch geladenes Teilchen, das aus mehreren Atomen besteht. Molekülionen können Kationen (z. B. NH_4^+, OH_3^+) oder Anionen (z. B. OH^-, SO_4^{2-}) sein.
4. Eine aus Ionen aufgebaute Verbindung besteht aus zahlreichen Kationen und Anionen, die im festen Zustand zu einem *Ionenkristall* geordnet sind. Im Kristall ist jedes Kation von Anionen und umgekehrt umgeben. Die elektrostatische Anziehung zwischen den entgegengesetzt geladenen Ionen hält den Kristall zusammen. Die Formel einer Ionenverbindung gibt das einfachste ganzzahlige Zahlenverhältnis zwischen den Ionen an, so dass der Kristall insgesamt elektrisch neutral ist.

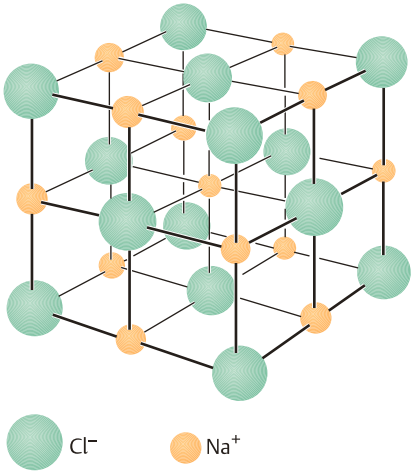


Abb. 7.7 Ausschnitt aus der Natriumchlorid-Struktur.

Abb. 7.8 Steinsalz, NaCl.

© picture alliance

Max Born
* 1882 Breslau
† 1970 Göttingen

Es gibt in der Fachliteratur keine einheitliche Meinung dazu, ob die Gitterenergie als die bei der Bildung des Kristalls freiwerdende Energie (ΔH_{Gitt} negativ) oder als die zur Zerlegung des Kristalls aufzuwendende Energie (ΔH_{Gitt} positiv) definiert werden soll. In Analogie zur Definition der Bildungsenthalpien verwenden wir hier die Definition mit ΔH_{Gitt} negativ.

Hauptgruppenelemente nehmen Elektronen auf oder geben sie ab, wobei in der Regel Ionen entstehen, die mit Edelgas-Atomen isoelektronisch sind. Das ist entweder die Konfiguration $1s^2$ des Helium-Atoms (Li^+, Be^{2+}, H^-) oder die **Edelgaskonfiguration** s^2p^6 für die äußerste besetzte Schale. Die in Abb. 7.6 angegebenen Ionen haben alle die s^2p^6-Konfiguration; die Kationen (Na^+, Mg^{2+}, Al^{3+}) sind isoelektronisch mit dem vorausgehenden Edelgas (Neon), die Anionen (P^{3-}, S^{2-}, Cl^-) sind isoelektronisch mit dem nächsten Edelgas (Argon). Es gibt allerdings auch Ionen, die keine Edelgaskonfiguration haben.

Sauerstoff gehört zur 6. Hauptgruppe, ein Sauerstoff-Atom hat sechs Valenzelektronen. Es erreicht die Edelgaskonfiguration des Neon-Atoms durch Aufnahme von zwei Elektronen:

$$O(1s^2 2s^2 2p^4) + 2\,e^- \rightarrow O^{2-}(1s^2 2s^2 2p^6)$$

Bei der Reaktion von Natrium mit Sauerstoff werden pro Atom Sauerstoff zwei Atome Natrium benötigt, damit die Zahl der vom Natrium abgegebenen und der vom Sauerstoff aufgenommenen Elektronen übereinstimmt:

Die Zusammensetzung des Produkts, Natriumoxid, wird durch die Formel Na_2O angezeigt. Stets muss in einer Ionenverbindung die gesamte positive Ladung der Kationen mit der gesamten negativen Ladung der Anionen dem Betrag nach übereinstimmen. Calciumchlorid, das aus Ca^{2+}- und Cl^--Ionen besteht, hat die Formel $CaCl_2$; Calciumoxid, das aus Ca^{2+}- und O^{2-}-Ionen besteht, hat die Formel CaO. Beim Aluminiumoxid, das aus Al^{3+}- und O^{2-}-Ionen besteht, wird der Ausgleich der Ladungen durch das Zahlenverhältnis 2 Al^{3+} (Gesamtladung 6+) und 3 O^{2-} (Gesamtladung 6–) erreicht, die Formel lautet Al_2O_3.

7.5 Gitterenergie

Beim Zusammenfügen von weit voneinander entfernten, im Gaszustand befindlichen positiven und negativen Ionen zu einem Kristall wird die **Gitterenergie** frei. Die Gitterenergie für Natriumchlorid beträgt zum Beispiel:

$$Na^+(g) + Cl^-(g) \rightarrow NaCl(s) \qquad \Delta H_{Gitt} = -788\ kJ/mol$$

Beim Aufbau des Ionenkristalls wird immer Energie freigesetzt; die Zerlegung des Kristalls zu einem aus Ionen bestehenden Gas erfordert die Zufuhr des gleichen Energiebetrags, d. h. $\Delta H = +788$ kJ/mol. Die Gitterenergie ist nicht direkt messbar. Ein Gas aus nicht miteinander wechselwirkenden Ionen ist ein hypothetischer Zustand der Materie. Ionen in einem Gas werden sich immer anziehen. Wenn man NaCl verdampft, bildet sich kein Ionengas, sondern ein Gas aus winzigen NaCl-Kristallen. Die Verdampfungsenthalpie von NaCl entspricht nicht der Gitterenergie. Das Ionengas ist experimentell nicht herzustellen. Um dennoch die Gitterenergie experimentell bestimmen zu können, dient der **Born-Haber-Kreisprozess,** der von Max Born und Fritz Haber unabhängig voneinander 1916 entwickelt wurde. Wir betrachten ihn am Beispiel des Natriumchlorids.

Der Born-Haber-Zyklus basiert auf dem Satz von Hess (Abschnitt 5.5, S. 64), wonach die Reaktionsenthalpie einer chemischen Reaktion einen festen Betrag hat, unabhängig davon, in wie vielen Schritten die Reaktion abläuft. Die experimentell bestimmbare Bildungsenthalpie (Tab. 5.1, S. 66), um ein Mol NaCl(s) aus einem Mol Na(s) und einem halben Mol Cl_2(g) in einem Schritt herzustellen, ist:

$$Na(s) + \tfrac{1}{2}Cl_2(g) \rightarrow NaCl(s) \qquad \Delta H_f^0 = -411\ kJ/mol$$

Die Bildung von NaCl(s) aus Na(s) und Cl_2(g) kann man sich in verschiedenen Schritten vorstellen, deren zugehörige ΔH-Werte zusammen den gemessenen ΔH_f^0-Wert ergeben müssen. Wir betrachten folgende Schritte (Abb. 7.9):

1. Ein Mol festes, kristallines Natrium-Metall wird unter Bildung eines Gases aus Natrium-Atomen verdampft. Dabei wird Energie aufgenommen, die **Sublimationsenthalpie**:

$$Na(s) \rightarrow Na(g) \qquad \Delta H_{Sub} = 108\ kJ/mol$$

2. Die Moleküle von einem halben Mol Chlorgas werden zu einem Mol Chlor-Atomen dissoziiert. Dabei wird Energie aufgenommen, die Dissoziationsenergie, die dem Betrag nach gleich der Bindungsenergie für die Cl—Cl-Bindung ist (Tab. 5.2, S. 69):

$$\tfrac{1}{2}Cl_2(g) \rightarrow Cl(g) \qquad \tfrac{1}{2} \cdot \Delta H_{Diss} = \tfrac{1}{2} \cdot 243 = 122\ kJ/mol$$

3. Die Natrium-Atome werden zu gasförmigen Na^+-Ionen ionisiert. Dabei wird die Ionisierungsenergie (Abschnitt 7.2, S. 101) aufgenommen:

$$Na(g) \rightarrow Na^+(g) + e^- \qquad \Delta H_{Ion} = 496\ kJ/mol$$

4. Die Chlor-Atome nehmen Elektronen unter Bildung von Cl^--Ionen auf. Dabei wird Energie freigesetzt, die Elektronenaffinität (Tab. 7.3, S. 104):

$$Cl(g) + e^- \rightarrow Cl^-(g) \qquad \Delta H_{Ea} = -349\ kJ/mol$$

5. Die Ionen werden aus dem Gaszustand zu einem Ionengitter zusammengefügt. Dabei wird die Gitterenergie freigesetzt:

$$Na^+(g) + Cl^-(g) \rightarrow NaCl(s) \qquad \Delta H_{Gitter} = -788\ kJ/mol$$

Dieser letzte Schritt liefert den größten Beitrag bei der Energiefreisetzung. Er macht den ganzen Prozess energetisch vorteilhaft. Die Bildungsenthalpie ergibt sich als Summe der Reaktionsenthalpien der Einzelschritte:

$$\begin{aligned}\Delta H_f^0 &= \Delta H_{Sub} + \tfrac{1}{2}\Delta H_{Diss} + \Delta H_{Ion} + \Delta H_{Ea} + \Delta H_{Gitter} \\ &= 108 \quad + 122 \quad + 496 \quad - 349 \quad - 788\ kJ/mol \\ &= -411\ kJ/mol\end{aligned}$$

Alle genannten Energiebeiträge mit Ausnahme der Gitterenergie können experimentell bestimmt werden, so dass die Gitterenergie aus experimentellen Werten berechnet werden kann.

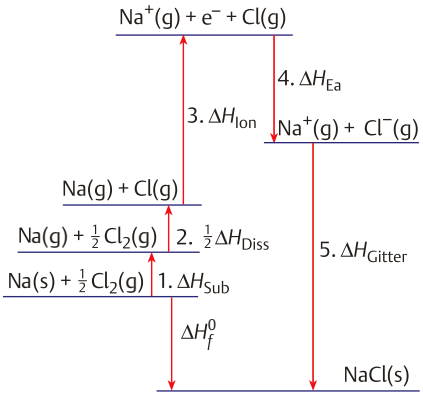


Abb. 7.9 Der Born-Haber-Zyklus für Natriumchlorid.

Beispiel 7.3

Die Gitterenergie von Magnesiumchlorid, $MgCl_2$(s), soll bestimmt werden. Gemessene Werte sind:

Sublimationsenthalpie von Magnesium +150 kJ/mol;
1. und 2. Ionisierungsenergie von Magnesium +738 bzw. +1450 kJ/mol;
Dissoziationsenergie von Cl_2 +243 kJ/mol;
erste Elektronenaffinität von Chlor –349 kJ/mol;
Bildungsenthalpie für $MgCl_2$(s) –642 kJ/mol.

Einzelschritte:		$\Delta H/(\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}})$
Sublimation von Mg	$Mg(s) \rightarrow Mg(g)$	150
Erste Ionisierung von Mg	$Mg(g) \rightarrow Mg^+(g) + e^-$	738
Zweite Ionisierung von Mg	$Mg^+(g) \rightarrow Mg^{2+}(g) + e^-$	1450
Dissoziation von Cl_2	$Cl_2(g) \rightarrow 2\ Cl(g)$	243
Elektronenaffinität von Cl	$2\ Cl(g) + 2\ e^- \rightarrow 2\ Cl^-(g)$	$2 \cdot (-349) = -698$
Gitterenergie	$Mg^{2+}(g) + 2\ Cl^-(g) \rightarrow MgCl_2(s)$	ΔH_{Gitter}
Bildungsenthalpie	$Mg(s) + Cl_2(g) \rightarrow MgCl_2(s)$	$1883 + \Delta H_{Gitter} = -642$ kJ/mol
Die Gitterenergie von $MgCl_2$ ist damit		$\Delta H_{Gitter} = -2525$ kJ/mol

Tab. 7.4 Einige Gitterenergien.

Verbindungstyp[a]	Verbindung	Ionen	Summe der Ionenradien /pm	Gitterenergie /(kJ · mol^{-1})
1+, 1–	NaCl	Na^+, Cl^-	95 + 181 = 276	–788
	CsCl	Cs^+, Cl^-	169 + 181 = 350	–669
1+, 2–	Na_2O	$2\ Na^+$, O^{2-}	95 + 140 = 235	–2570
	Cs_2O	$2\ Cs^+$, O^{2-}	169 + 140 = 309	–2090
2+, 1–	$MgCl_2$	Mg^{2+}, $2\ Cl^-$	65 + 181 = 246	–2525
2+, 2–	MgO	Mg^{2+}, O^{2-}	65 + 140 = 205	–3890

[a] Ladung von Kation bzw. Anion

Der große Unterschied für die Gitterenergie von Magnesiumchlorid (–2525 kJ/mol) und Natriumchlorid (–788 kJ/mol) rührt hauptsächlich von der unterschiedlichen Ladung der Kationen her. Ein Mg^{2+}-Ion übt eine stärkere Anziehung auf Cl^--Ionen aus als ein Na^+-Ion. Im Allgemeinen hängt der Betrag der Gitterenergie von zwei Faktoren ab:

- Ladung der Ionen. Je höher die Ladung der Ionen, desto größer ist der Betrag der Gitterenergie. Die Werte in Tab. 7.4 spiegeln dies wider.
- Größe der Ionen. Je näher zwei entgegengesetzt geladene Ionen aneinander kommen können, desto größer wird die Anziehungskraft zwischen ihnen. Kristalle aus *kleinen* Ionen haben deshalb einen höheren Betrag für die Gitterenergie. Der Vergleich der Gitterenergie von Natrium- und Cäsium-Verbindungen zeigt dies deutlich (Tab. 7.4).

7.6 Arten von Ionen

Die treibende Kraft zur Bildung eines Ionenkristalls ist die elektrostatische Anziehung der entgegengesetzt geladenen Ionen. Die Gitterenergie ist ein wichtiger Faktor, der mitbestimmt, welche Ladung die Atome im Ionenkristall annehmen. (Die korrekte Größe, die hier zu betrachten wäre, ist die freie Enthalpie ΔG anstelle von ΔH; siehe Abschnitt 21.4, S. 328. Wir begehen jedoch keinen großen Fehler, wenn wir in diesem Fall mit ΔH rechnen.)

- *Warum bildet Na keine Na^{2+}-Ionen?*
  Um Na^{2+}-Ionen zu erhalten, muss die erste und zweite Ionisierungsenergie aufgebracht werden (vgl. Tab. 7.2, S. 103):

  496 + 4563 = 5059 kJ/mol

Die Gitterenergie eines imaginären „$NaCl_2$“ müsste in der gleichen Größenordnung wie beim $MgCl_2$ liegen (–2525 kJ/mol; Tab. 7.4). Dieser Betrag wäre für die Ionisierung nicht ausreichend, die Entfernung eines Elektrons aus einem Ion mit Edelgaskonfiguration kostet zu viel Energie.

- *Warum kann Magnesium Mg^{2+}-Ionen bilden?* Das Magnesium-Atom erreicht die Edelgaskonfiguration bei Abgabe von zwei Elektronen. Die Summe der ersten und zweiten Ionisierungsenergie für Magnesium (Tab. 7.2, S. 103) ist erheblich geringer als beim Natrium:

$$738 + 1450 = 2188 \text{ kJ/mol}$$

Die Gitterenergie von –2525 kJ/mol ist hoch genug, um die zur Ionisierung benötigte Energie aufzubringen.

Ähnlich ist die Situation bei den Anionen. Um Anionen zu bilden, die mehr Elektronen haben, als es der Edelgaskonfiguration entspricht, sind höhere Energiebeträge aufzuwenden, als durch die Gitterenergie erhalten werden (hohe positive Werte für die Elektronenaffinitäten). Anionen mit weniger Elektronen, als es der Edelgaskonfiguration entspricht (z. B. O^-) sind zwar von der Elektronenaffinität begünstigt (z. B. O^-, –141 kJ/mol; O^{2-}, +704 kJ/mol), aber der aufzubringende Energiebetrag, ($O + 2\ e^- \rightarrow O^{2-}$, ΔH = +704 kJ/mol) ist erheblich niedriger als der zusätzliche Gewinn an Gitterenergie; die Gitterenergie von Na_2O beträgt –2570 kJ/mol, die der hypothetischen Substanz NaO wäre bei etwa –800 kJ/mol zu erwarten.

In der Regel ist die Bildung von Ionen mit Edelgaskonfiguration energetisch begünstigt. Mehr als drei Elektronen werden allerdings nie von einem Atom abgegeben oder aufgenommen. Die dafür aufzuwendende Energie steht nie zur Verfügung. Verbindungen mit Formeln wie $SnCl_4$, $TiBr_4$, SF_6, $SbCl_5$ oder SiO_2 sind nicht aus Ionen aufgebaut und haben keinen salzartigen Charakter.

Ionen mit Edelgaskonfiguration haben entweder die Konfiguration des Heliums, s^2 (**s^2-Ionen**); das sind die Ionen H^-, Li^+ und Be^{2+}. Oder sie haben die Konfiguration s^2p^6 in der Valenzschale (**s^2p^6-Ionen**; Abb. 7.10). Es gibt jedoch noch weitere Arten von Ionen:

***d^{10}*-Ionen.** Manche Metalle bilden Ionen, obwohl sie die s^2p^6-Konfiguration nicht erreichen können. Ein Zink-Atom müsste zum Beispiel 12 Elektronen abgeben oder 6 Elektronen aufnehmen, um zur Edelgaskonfiguration zu kommen. Stattdessen gibt es nur 2 Elektronen ab:

$$Zn(\ldots 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2) \rightarrow Zn^{2+}\ (\ldots 3s^2 3p^6 3d^{10}) + 2\,e^-$$

Die Ionisierungsenergie und die Gitterenergie begünstigen die Bildung von Zn^{2+}-Ionen. Seine Elektronenkonfiguration ist begünstigt, alle Unterschalen seiner Außenschalen sind voll besetzt. Ähnlich ist die Situation bei anderen Elementen, die Ionen mit der Konfiguration $ns^2np^6nd^{10}$ bilden können. Sie werden d^{10}-Ionen genannt (vgl. Abb. 7.10).

***$d^{10}s^2$*-Ionen.** Zinn kann Sn^{2+}-Ionen bilden:

$$Sn(\ldots 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^2) \rightarrow Sn^{2+}(\ldots 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2) + 2\,e^-$$

Auch in diesem Fall sind nur vollbesetzte Unterschalen vorhanden. Ionen dieser Art mit der Konfiguration $(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^{10}ns^2$ werden $d^{10}s^2$-Ionen genannt. Sie kommen bei den schwereren Elementen der 3., 4. und 5. Hauptgruppe vor (Abb. 7.10).

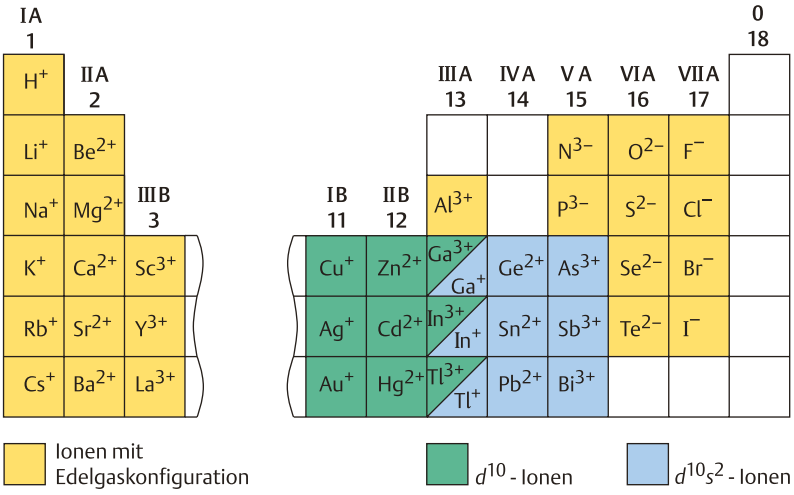


Abb. 7.10 Arten von Ionen mit Bezug zum Periodensystem.

Ionen von Nebengruppenelementen. Die äußerste Schale von Atomen der Nebengruppenelemente besteht aus einer *s*-Unterschale. Bei der Bildung von Ionen werden an erster Stelle diese *s*-Elektronen abgegeben. Darüber hinaus können innere Elektronen aus der höchsten besetzten *d*-Unterschale abgegeben werden, und zwar unterschiedlich viele. Nebengruppenelemente können Ionen mit verschiedener Ladung bilden, zum Beispiel Cu^+ und Cu^{2+}, Cr^{2+} und Cr^{3+} oder Fe^{2+} und Fe^{3+}. Die Bildung eines Fe^{3+}-Ions erfordert mehr Energie als die eines Fe^{2+}-Ions, die Gitterenergie von Fe^{3+}-Verbindungen ist jedoch höher; beide Faktoren gleichen sich so weit aus, dass Verbindungen mit beiden Ionen möglich sind.

7.7 Ionenradien

In Abschnitt 7.1 (S. 99) haben wir die effektive Größe eines Atoms kennengelernt, die von der Stärke der Bindungskraft zwischen den Atomen abhängt. In einem Ionenkristall halten benachbarte Ionen einen Abstand ein, der mit Hilfe der Röntgenbeugung gemessen werden kann (Abschnitt 13.1, S. 197). Dieser Abstand kann als Summe der Radien zweier kugelförmiger Ionen interpretiert werden. Die Aufteilung des Abstandes in zwei Radienwerte ist nicht ohne weiteres möglich.

Ein Weg, um zu Werten für die Radien einzelner Ionen zu kommen, geht von Verbindungen aus, die aus sehr kleinen Kationen und großen Anionen aufgebaut sind (Abb. 7.11a). In einem Lithiumiodid- (LiI)-Kristall nimmt man einander berührende I^--Ionen an. Die Hälfte des Abstands zwischen zwei I^--Ionen (*d* in Abb. 7.11a) ergibt dann den Radius *r* eines I^--Ions:

$$r(I^-) = \tfrac{1}{2}\, d(I^- \ldots I^-) = 432/2 = 216 \text{ pm}$$

In den meisten Kristallen „berühren“ die Anionen einander nicht; der Abstand *d* in Abb. 7.11b könnte nicht in dieser Art verwendet werden. Mit dem Wert für den Radius eines I^--Ions, der aus den Daten von Lithiumiodid berechnet wurde, kann der Radius eines K^+-Ions aus dem gemessenen Abstand *d'* (Abb. 7.11b) in einem Kaliumiodid (KI)-Kristall berechnet werden:

$$\begin{aligned} d' &= r(K^+) + r(I^-) \\ 349 \text{ pm} &= r(K^+) + 216 \text{ pm} \\ r(K^+) &= 133 \text{ pm} \end{aligned}$$

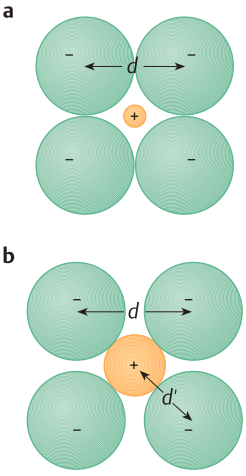


Abb. 7.11 Abstände zwischen Ionen (siehe Text).
a Modell für LiI.
b Modell für KI.

Die analoge Berechnung mit Messdaten aus verschiedenen Kalium-Ionen enthaltenden Salzen gibt etwas abweichende Werte, die außerdem von der Koordinationszahl abhängen. Je größer die Koordinationszahl, desto mehr stoßen sich die Anionen um ein Kation untereinander ab und desto größer erscheint das Kation. Trotzdem sind Ionenradien nützliche Größen, die eine Vorstellung vom Platzbedarf eines Ions geben.

Der Ionenradius für ein Kation ist immer kleiner als der Kovalenzradius für dasselbe Element (Abb. 7.12a; vgl. auch die Werte von Tab. 7.1, S. 100, und Tab. 7.5). Die Bildung eines K^+-Ions bedeutet den Verlust der gesamten Schale n = 4 des Kalium-Atoms. Außerdem ist durch die Verringerung der Zahl der Elektronen die Abstoßung der Elektronen untereinander schwächer, der Atomkern kann die Elektronen stärker an sich ziehen. Aus diesem Grund ist auch ein zweifach geladenes Kation größer als ein dreifach geladenes.

Der Ionenradius eines Anions ist immer größer als der Kovalenzradius für dasselbe Element (Abb. 7.12b; siehe auch Werte in Tab. 7.1, S. 100, und Tab. 7.6). Die Aufnahme von Elektronen erhöht die Abstoßung der Elektronen untereinander, die Valenzschale wird aufgebläht. Ionenradien von Anionen liegen in der gleichen Größenordnung wie die zugehörigen van der Waals-Radien (Tab. 7.1, S. 100, und Tab. 7.6).

Tab. 7.5 Ionenradien (in pm) einiger Kationen von Hauptgruppenelementen bei Koordinationszahl 6, basierend auf $r(O^{2-})$ = 140 pm.

Li^+	76	Be^{2+}	45		
Na^+	102	Mg^{2+}	72	Al^{3+}	54
K^+	138	Ca^{2+}	100	Ga^{3+}	62
Rb^+	152	Sr^{2+}	118		
Cs^+	167	Ba^{2+}	135		

Verringerung der Radien von Kationen mit steigender Ladung:
r(Fe) = 117 pm (Kovalenzradius)
$r(Fe^{2+})$ = 75 pm
$r(Fe^{3+})$ = 60 pm

Tab. 7.6 Ionenradien (in pm) einiger Anionen für Koordinationszahl 6, basierend auf $r(O^{2-})$ = 140 pm.

N^{3-}	146	O^{2-}	140	F^-	133
		S^{2-}	184	Cl^-	181
		Se^{2-}	198	Br^-	196
		Te^{2-}	221	I^-	220

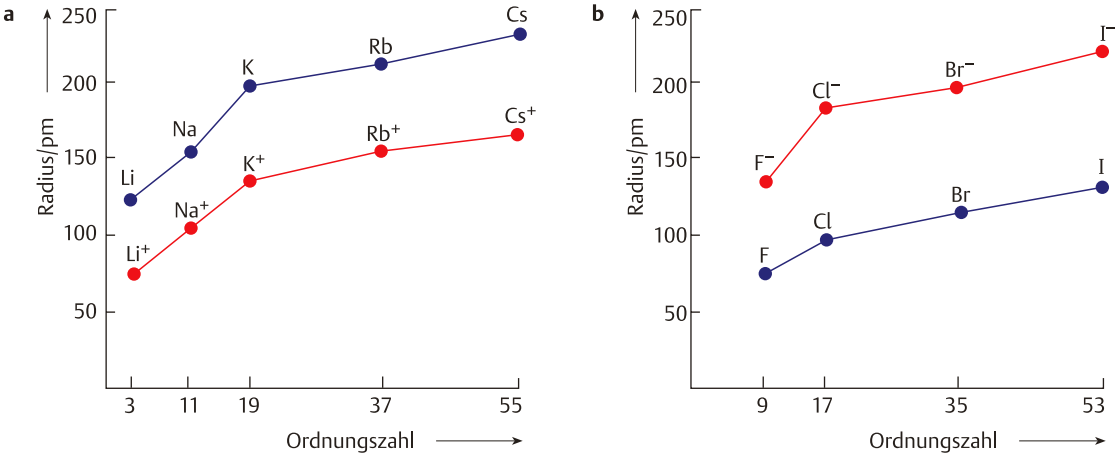


Abb. 7.12 Kovalenzradien und Ionenradien.
a von Elementen der ersten Hauptgruppe
b von Elementen der siebten Hauptgruppe

7.8 Nomenklatur von Ionenverbindungen

Für die **Nomenklatur** (Namensgebung) von Ionenverbindungen gibt es einige Regeln.

Na^+ heißt Natrium-Ion
Mg^{2+} heißt Magnesium-Ion

Cu^+ heißt Kupfer(1+)- oder Kupfer(I)-Ion
Cu^{2+} heißt Kupfer(2+)- oder Kupfer(II)-Ion

NH_4^+	Ammonium
PH_4^+	Phosphonium
OH_3^+	Oxonium
$N(CH_3)_4^+$	Tetramethylammonium

- **Kationen**. Die meisten einatomigen Kationen werden von Metall-Atomen gebildet. Wenn das Metall nur eine Sorte von Kationen bildet, wird der *deutsche* Name des Metalls auch für das Kation verwendet.
  Bei Metallen, die mehrere Kationen unterschiedlicher Ladung bilden, wird die Ladung durch eine arabische oder römische Zahl angegeben, die in Klammern dem deutschen Namen des Metalls folgt.
  Mehratomige Ionen bestehen aus mehreren Atomen, die durch kovalente Bindungen miteinander verbunden sind. Mehratomige Kationen, in denen Wasserstoff gebunden ist, erhalten die Endung *-onium*. Das gilt auch für Kationen, in denen die Wasserstoff-Atome durch andere Gruppen substituiert sind; die substituierende Gruppe wird zusammen mit einem griechischen Zahlwort vorangestellt, zum Beispiel Tetramethyl für vier Methyl-Gruppen (CH_3-Gruppen). Die griechischen Zahlwörter sind in Tab. 8.3 (S. 125) zusammengestellt. Zur Bezeichnung von komplexen Kationen siehe Abschnitt 30.3, S. 482.

Cl^-	Chlorid	OH^-	Hydroxid
O^{2-}	Oxid	O_2^{2-}	Peroxid
S^{2-}	Sulfid	CN^-	Cyanid
N^{3-}	Nitrid	N_3^-	Azid

- **Anionen**. Einatomige Anionen werden von Nichtmetallatomen gebildet. Sie erhalten den *lateinischen* Namen des Elements mit der Endung *-id*. Der lateinische Name wird in manchen Fällen gekürzt (z. B. Oxid anstelle von Oxygenid). Auch die Namen einiger weniger mehratomiger Anionen enden auf *-id*.
  Viele mehratomige Anionen sind bekannt. Regeln zu ihrer Benennung werden im Abschnitt 15.6 (S. 240) näher erläutert. Die gebräuchlichen Namen für einige von ihnen sind in der Tab. 7.7 aufgeführt.

Fe_2O_3	Eisen(III)-oxid
$PbCO_3$	Blei(II)-carbonat
Ag_3PO_4	Silberphosphat
$Mg(NO_3)_2$	Magnesiumnitrat
$(NH_4)_2S$	Ammoniumsulfid
$LaCO_3F$	Lanthancarbonatfluorid

Der Name einer Verbindung besteht aus dem Namen des Kations, gefolgt vom Namen des Anions. Sind mehrere Ionen vorhanden, dann werden sie in alphabetischer Reihenfolge genannt. Siehe Beispiele in der Randspalte.

Tab. 7.7 Gebräuchliche Namen für einige Anionen.

Fluorid	F^-	Hypochlorit	OCl^-	Carbonat	CO_3^{2-}	Chromat	CrO_4^{2-}
Chlorid	Cl^-	Chlorat	ClO_3^-	Acetat	$CH_3CO_2^-$	Dichromat	$Cr_2O_7^{2-}$
Bromid	Br^-	Perchlorat	ClO_4^-	Oxalat	$C_2O_4^{2-}$	Permanganat	MnO_4^-
Iodid	I^-	Sulfit	SO_3^{2-}				
Oxid	O^{2-}	Sulfat	SO_4^{2-}				
Sulfid	S^{2-}	Nitrit	NO_2^-				
Nitrid	N^{3-}	Nitrat	NO_3^-				
Peroxid	O_2^{2-}	Phosphat	PO_4^{3-}				
Hydroxid	OH^-	Arsenat	AsO_4^{3-}				
Cyanid	CN^-						

Übungsaufgaben

(Lösungen s. S. 640)

Atomeigenschaften

7.1 Welches Atom der folgenden Atompaare ist größer?

a. P, Cl
b. P, Sb
c. Ga, P
d. Si, P
e. Na, P
f. Al, P
g. Ba, B
h. Cs, Cd
i. Ga, Ge

7.2 Folgende Bindungslängen sind gegeben: N—Cl 174 pm; Cl—F 170 pm; F—F 142 pm. Berechnen Sie daraus den Kovalenzradius für N.

7.3 Berechnen Sie mit Hilfe der Werte aus Tab. 7.1 (S. 100) die zu erwartenden Bindungslängen:

a. S—Cl
b. C—O
c. B—F
d. C—N
e. Sb—Cl
f. Si—Br

7.4 In einem Kristall, der aus $SbCl_3$- und S_8-Molekülen besteht, kommt es zu Sb···Cl-, Sb···S-, Cl···S- und S···S-Kontakten zwischen verschiedenen Molekülen. Welche Werte sind für die Kontaktabstände zu erwarten?

7.5 Bei welchem Atom der folgenden Atompaare ist jeweils die höhere Ionisierungsenergie zu erwarten?

a. S, Ar
b. Ar, Kr
c. S, As
d. Ba, Sr
e. Cs, Ba
f. Sn, As
g. I, Xe

7.6 Beim Kalium ist die 2. Ionisierungsenergie etwa siebenmal größer als die 1. Ionisierungsenergie (3051 bzw. 419 kJ/mol). Beim Calcium ist die 2. Ionisierungsenergie nur etwa doppelt so groß wie die erste (1145 bzw. 590 kJ/mol). Warum ist der Unterschied beim Kalium größer als beim Calcium?

7.7 Die erste Elektronenaffinität des Schwefels beträgt –200 kJ/mol. Um aus Schwefel-Atomen S^{2-}-Ionen zu machen, müssen 322 kJ/mol aufgewendet werden. Wie groß ist die zweite Elektronenaffinität des Schwefels?

Gitterenergie

7.8 Berechnen Sie die Gitterenergie von Cäsiumchlorid. Die Bildungsenthalpie von CsCl ist –443 kJ/mol. Die Sublimationsenthalpie von Cs beträgt +78 kJ/mol, die 1. Ionisierungsenergie 375 kJ/mol. Die Dissoziationsenergie von Cl_2-Molekülen beträgt 243 kJ/mol, die 1. Elektronenaffinität von Chlor-Atomen –349 kJ/mol.

7.9 Berechnen Sie die Gitterenergie von Calciumoxid. Es betragen: Bildungsenthalpie von CaO –636 kJ/mol; Sublimationsenthalpie von Ca 192 kJ/mol; 1. und 2. Ionisierungsenergie von Ca 590 bzw. 1145 kJ/mol; Dissoziationsenthalpie von O_2-Molekülen 494 kJ/mol; 1. und 2. Elektronenaffinität von O-Atomen –141 bzw. +845 kJ/mol.

7.10 Nehmen Sie die Werte für die Ionenradien aus Tab. 7.5 und Tab. 7.6 (S. 111) zu Hilfe. Für welche der folgenden Verbindungen in den folgenden Paaren ist die höhere Gitterenergie zu erwarten? Die beiden Verbindungen haben jeweils den gleichen Strukturtyp.

a. CaS oder RbF
b. RbF oder RbI
c. CsI oder CaO
d. NaI oder SrSe
e. MgI_2 oder Na_2O

7.11 Ordnen Sie die Verbindungen NaBr, Na_2S und MgS nach zunehmender Gitterenergie. Nach welchen Kriterien haben Sie sich gerichtet?

Ionen und Ionenverbindungen

7.12 Notieren Sie die Elektronenkonfiguration folgender Ionen:

a. Cu^+
b. Cr^{3+}
c. Cl^-
d. Cs^+
e. Cd^{2+}
f. Co^{2+}
g. La^{3+}

7.13 Wie viele ungepaarte Elektronen haben die Ionen aus Aufgabe 7.12? Welche Ionen sind paramagnetisch?

7.14 Geben Sie je zwei Ionen (Kation oder Anion) an, die isoelektronisch zu folgenden Atomen oder Ionen sind:

a. He
b. Br^-
c. Hg
d. Au^+
e. K^+
f. Ar
g. Cd^{2+}

7.15 Identifizieren Sie die s^2-, s^2p^6-, d^{10}- bzw. $d^{10}s^2$-Ionen:

a. Ag^+
b. Al^{3+}
c. As^{3+}
d. Au^+
e. Ba^{2+}
f. Be^{2+}
g. Bi^{3+}
h. Br^-
i. Cd^{2+}
j. Ga^+

7.16 Geben Sie die Formeln für die Chloride, Oxide, Nitride und Phosphate von Natrium, Calcium und Aluminium an.

7.17 Welches Ion in den folgenden Paaren ist größer?

a. Se^{2-} oder Te^{2-}
b. Tl^+ oder Sn^{2+}
c. Tl^+ oder Tl^{3+}
d. N^{3-} oder O^{2-}
e. Te^{2-} oder I^-
f. Sc^{3+} oder Sr^{2+}

Nomenklatur

7.18 Geben Sie die Formeln an für:

a. Ammoniumacetat
b. Aluminiumsulfat
c. Kobalt(III)-sulfid
d. Bariumcarbonat
e. Kaliumarsenat
f. Blei(II)-nitrat
g. Nickel(II)-phosphat
h. Lithiumoxid
i. Eisen(III)-sulfat

7.19 Welche Namen haben:

a. $CaSO_3$
b. $AgClO_3$
c. $Sn(NO_3)_2$
d. CdI_2
e. $Mg(OH)_2$
f. $PbCrO_4$
g. $Ni(CN)_2$?

8 Die kovalente Bindung

Zusammenfassung

Nichtmetall-Atome werden durch *kovalente Bindungen* zu *Molekülen* verknüpft. In einer kovalenten *Einfachbindung* haben zwei Atome ein gemeinsames Elektronenpaar. In einer *Doppelbindung* sind es zwei, in einer *Dreifachbindung* drei gemeinsame Elektronenpaare. Valenzelektronenpaare, die an keiner Bindung beteiligt sind, nennt man *freie* oder *einsame* Elektronenpaare. Durch die Ausbildung kovalenter Bindungen erreichen viele Nichtmetall-Atome Edelgaskonfiguration, d. h. Bindungselektronenpaare und einsame Elektronenpaare um ein Atom ergeben zusammen ein *Elektronenoktett*.

Meistens ist die Bindung ein Zwischending zwischen einer rein kovalenten Bindung und einer reinen Ionenbindung. Solche Bindungen können, ausgehend von der Ionenbindung, durch eine Verzerrung des Anions unter dem Einfluss der Ladung des Kations verstanden werden. Bei starker Deformation der Elektronenwolke des Anions zum Kation hin geht die Ionenbindung in eine kovalente Bindung über. Je größer das Anion und je höher seine Ladung, desto leichter ist es deformierbar; je kleiner das Kation und je höher seine Ladung, desto stärker wirkt es verzerrend auf das Anion. Ausgehend von der kovalenten Bindung ergibt sich eine zunehmende *Polarisierung* der Bindung je verschiedener die Atome sind. Sind die Atome sehr verschieden, so mündet die Polarisierung in eine Ionenbindung. Der partielle Ionencharakter einer *polaren kovalenten Bindung* kann durch Messung des Dipolmoments bestimmt werden.

Die *Elektronegativität* ist ein Maß für die relative Fähigkeit der Atome, in einer kovalenten Bindung Elektronen an sich zu ziehen.

Lewis-Formeln dienen zur Wiedergabe der Bindungsverhältnisse in Molekülen. Jedes Elektronenpaar wird durch zwei Punkte oder durch einen Strich symbolisiert. Die vorhandenen Valenzelektronen werden auf Bindungen und einsame Elektronenpaare aufgeteilt, damit jedes Atom (außer Wasserstoff) zu einem Elektronen-Oktett kommt. Durch gleichmäßige Aufteilung der Bindungselektronen zwischen den beteiligten Atomen leitet man *Formalladungen* für die Atome ab.

In manchen Fällen ist eine einzelne Lewis-Formel nicht ausreichend, um die tatsächlichen Bindungsverhältnisse adäquat wiederzugeben. Man formuliert dann eine *Mesomerie* mit mehreren *mesomeren Grenzformeln*; das Mittel aus den Grenzformeln entspricht den Bindungsverhältnissen.

Die Namen binärer Molekülverbindungen werden wie bei den Ionenverbindungen zusammengesetzt. Das elektronegativere Element wird als letztes genannt und erhält die Endung *-id*.

Übersicht

8.1 Konzept der kovalenten Bindung · *115*
8.2 Übergänge zwischen Ionenbindung und kovalenter Bindung · *117*
8.3 Elektronegativität · *119*
8.4 Formalladungen · *121*
8.5 Mesomerie (Resonanz) · *123*
8.6 Nomenklatur von binären Molekülverbindungen · *125*

Übungsaufgaben · *125*

Schlüsselworte (s. Glossar)

Kovalente Bindung
Valenzstrich-(Lewis-)Formel
Oktettregel
Freies (einsames) Elektronenpaar

Einfachbindung
Doppelbindung
Dreifachbindung

Polarisation
Partieller Ionencharakter
Polare kovalente Bindung
Dipol
Dipolmoment

Elektronegativität
Formalladung
Mesomerie (Resonanz)

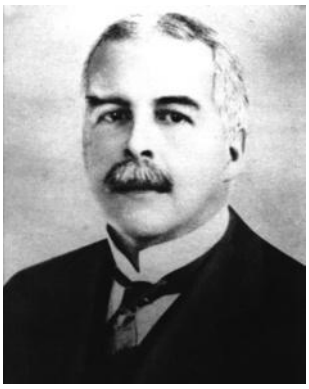
8.1 Konzept der kovalenten Bindung

Bei Reaktionen von Metallen mit Nichtmetallen geben die Metall-Atome Elektronen ab und die Nichtmetall-Atome nehmen sie auf. Als Ergebnis der Elektronenübertragung entsteht eine Ionenverbindung. Wenn Atome von Nichtmetallen miteinander in Wechselwirkung treten, kommt es nicht zu einer Übertragung von Elektronen, weil alle beteiligten Atome dazu tendieren, Elektronen aufzunehmen. Stattdessen binden sich Atome über Elektronen aneinander, die ihnen dann gemeinsam angehören.

In einem Molekül werden die Atome durch **kovalente Bindungen** zusammengehalten. Eine kovalente **Einfachbindung** besteht aus einem Paar von Elektronen, das zwei Atomen gemeinsam angehört. Betrachten wir das Beispiel einer Bindung zwischen zwei Wasserstoff-Atomen. Jedes einzelne Wasserstoff-Atom hat ein einzelnes Elektron, das symmetrisch um den Atomkern auf

Kovalenz = Gemeinsame Valenz
Die kovalente Bindung wird auch als *Atombindung*, *Elektronenpaarbindung* oder *homöopolare* Bindung bezeichnet

Abb. 8.1 Darstellung der Elektronenverteilung in einem Wasserstoff-Molekül.



Chemical Heritage Foundation

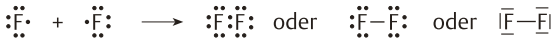
Gilbert N. Lewis
* 1875 Weymouth/Massachusetts
† 1946 Berkeley/Kalifornien

ein 1*s*-Orbital verteilt ist. Wenn die zwei Atome zusammenkommen, überlappen sich ihre Atomorbitale, und die Elektronenwolke im Bereich zwischen den Atomkernen wird dichter. Die erhöhte negative Ladungsdichte in diesem Bereich zieht die positiv geladenen Atomkerne an (Abb. 8.1). Auch für die gemeinsame Elektronenwolke der beiden Atome gilt das Pauli-Prinzip: Die beiden Elektronen müssen entgegengesetzten Spin haben.

Symbolisch schreiben wir für ein Wasserstoff-Molekül H:H oder H—H. In der ersten Schreibweise symbolisieren die beiden Punkte das gemeinsame Elektronenpaar; gebräuchlicher ist die zweite Schreibweise, in welcher der Bindungsstrich für das gemeinsame Elektronenpaar steht. Obwohl die Elektronen dem Molekül als Ganzem angehören, ist jedes Wasserstoff-Atom an zwei Elektronen beteiligt und hat damit eine Elektronenkonfiguration, die derjenigen des Edelgases Helium entspricht.

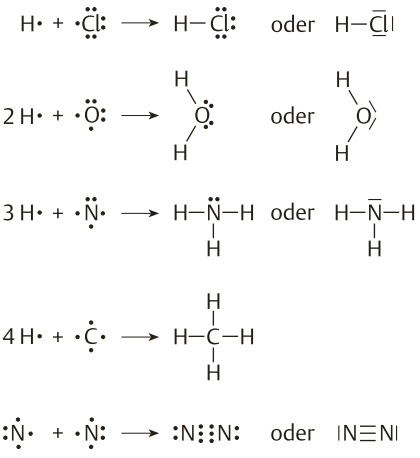
Molekülstrukturen werden meist als **Valenzstrichformeln** gezeichnet, in welchen jeder Bindungsstrich zwischen zwei Atomsymbolen ein gemeinsames Elektronenpaar symbolisiert. Die übrigen Valenzelektronen, die nicht an Bindungen beteiligt sind, werden als Punkte oder ebenfalls als Striche neben die Atomsymbole geschrieben, wobei ein Strich immer für ein Elektronenpaar steht. Die Strichformeln werden auch Valence-Bond-(VB-)Formeln oder **Lewis-Formeln** genannt, nach Gilbert N. Lewis, der diese Theorie der kovalenten Bindung 1916 vorstellte (neuere Theorien werden in Kapitel 9 diskutiert). Die Lewis-Theorie betont das Erreichen der Edelgaskonfiguration als Ziel für jedes Atom. Für das Wasserstoff-Atom ist das die Zwei-Elektronenkonfiguration des Heliums; für Atome anderer Elemente ist es das *Oktett*, d. h. die Acht-Elektronenkonfiguration der übrigen Edelgase (**Oktettregel**).

Ein Halogen-Atom (Element der 7. Hauptgruppe) hat sieben Valenzelektronen. Durch Bildung einer kovalenten Bindung zwischen zwei Atomen kommt jedes Atom zu einem Elektronen-Oktett, zum Beispiel:



Die beiden Fluor-Atome haben nur ein gemeinsames Elektronenpaar. Zusammen mit den übrigen Elektronenpaaren ist jedes Fluor-Atom von acht Elektronen umgeben: dem bindenden (gemeinsamen) Elektronenpaar und sechs Elektronen, die jedes Atom für sich alleine hat. Valenzelektronenpaare, die ein Atom für sich alleine behält, werden *nichtbindende Elektronenpaare, freie Elektronenpaare* oder *einsame Elektronenpaare* genannt. Im Fluor-Molekül hat jedes Fluor-Atom drei einsame Elektronenpaare.

Die Zahl der kovalenten Bindungen, an denen ein Atom in einem Molekül beteiligt ist, ergibt sich oft aus der Zahl der Elektronen, die noch fehlen, um die Konfiguration des nächsten Edelgases zu erreichen. Da bei den Nichtmetallen die Zahl der Valenzelektronen gleich der Hauptgruppennummer *N* ist, werden zum Erreichen des Elektronen-Oktetts 8 – *N* Elektronen benötigt. Durch je eine kovalente Bindung kommt ein Atom zu je einem weiteren Elektron, d. h. es werden 8 – *N* kovalente Bindungen gebildet [**(8 – *N*)-Regel**]. Siehe nebenstehende Beispiele für Wasserstoff-Verbindungen.

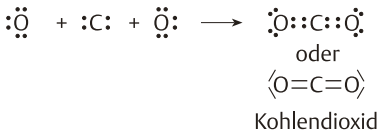


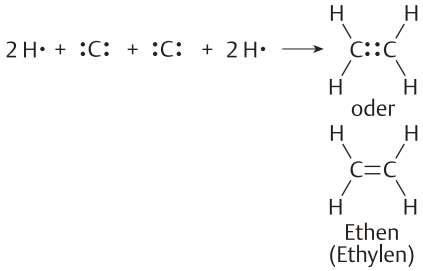
Zwei Atome können über mehr als ein gemeinsames Elektronenpaar verfügen. Wir sprechen dann von einer **Mehrfachbindung**. Bei einer **Doppelbindung** sind zwei, bei einer **Dreifachbindung** sind drei gemeinsame Elektronenpaare vorhanden. Das Stickstoff-Molekül (N_2) bietet ein Beispiel. Stickstoff steht in der fünften Hauptgruppe ($N = 5$); durch $8 - N = 3$ kovalente Bindungen kommt ein Stickstoff-Atom zum Elektronenoktett. Im N_2-Molekül wird das durch eine Dreifachbindung erreicht. Weitere Beispiele siehe in der Randspalte auf der nächsten Seite.

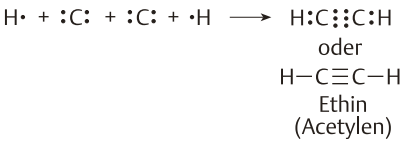
Um Lewis-Formeln im Einklang mit der Oktettregel richtig zu formulieren, muss die Gesamtzahl der Valenzelektronen so auf bindende und einsame Elektronenpaare aufgeteilt werden, dass jedes Atom von acht Elektronen (vier Paaren) und jedes Wasserstoff-Atom von zwei Elektronen umgeben ist. Die Anzahl der Elektronen, die an Bindungen beteiligt ist, ergibt sich gemäß:

Anzahl der Bindungs-e^- = 2 · (Anzahl der H-Atome)
+ 8 · (Anzahl der übrigen Atome)
– (Gesamtzahl der Valenzelektronen).

In manchen Fällen lassen sich mehrere Formeln finden; auf dieses Problem kommen wir im Abschnitt 8.5 (S. 123) zurück.







Beispiel 8.1

Welche Lewis-Formel hat die Verbindung H_2CO (Formaldehyd, Methanal)?

Jedes H-Atom bringt ein Valenzelektron ein, das C-Atom bringt 4 und das O-Atom 6 Valenzelektronen ein, das sind zusammen 12 Valenzelektronen. Diese Zahl wird von 2 · (Anzahl der H-Atome) + 8 · (Anzahl der C- und O-Atome) = 2 · 2 + 8 · 2 = 20 abgezogen. Es ergeben sich 8 Bindungselektronen oder vier Bindungen:

8.2 Übergänge zwischen Ionenbindung und kovalenter Bindung

In den meisten Verbindungen liegt weder eine reine Ionenbindung noch eine rein kovalente Bindung vor.

Die reine Ionenbindung ist am besten in Verbindungen verwirklicht, die aus einem Metall mit niedriger Ionisierungsenergie (z. B. Cs) und einem Nichtmetall mit hoher Tendenz zur Elektronenaufnahme (z. B. F) aufgebaut sind. Im Cäsiumfluorid (CsF) sind einzelne Cs^+- und F^--Ionen vorhanden. Eine rein kovalente Bindung tritt nur zwischen gleichen Atomen wie im Fluor-Molekül F_2 auf. Jedes Fluor-Atom zieht die Elektronen gleichermaßen zu sich, die Ladung der Bindungselektronen ist symmetrisch zwischen den Atomen verteilt.

In den meisten Verbindungen liegt weder das eine noch das andere Extrem vor. Gehen wir vom Extrem der reinen Ionenverbindung aus, so können wir eine Verzerrung der Ionen betrachten. Das positiv geladene Ion wirkt anziehend auf die negative Ladungswolke des Anions und deformiert sie. Die Elektronen des Anions werden zum Kation hingezogen. Die Deformation kann zu einem Übergreifen der Elektronenwolke führen, d. h. zur Bildung einer kovalenten Bindung (siehe Bildfolge in Abb. 8.2). Das Ausmaß des kovalenten Charakters entspricht dem Ausmaß der Verzerrung des Anions; es hängt sowohl vom Kation als auch vom Anion ab.

Anionen. Wie leicht ein Anion verzerrt werden kann, hängt von seiner Größe und von seiner Ladung ab. Ein großes Anion, dessen Außenelektronen weit vom Kern entfernt sind, ist leicht deformierbar. Das Iodid-Ion, $r(I^-)$ = 220 pm, ist leichter zu verzerren als das Fluorid-Ion, $r(F^-)$ = 133 pm. Je größer die negative Ladung, desto größer ist der Überschuss an Elektronen gegenüber den Protonen und umso stärker wirkt das Kation auf die Elektronenwolke ein. Anionen mit großer Ladung sind leicht deformierbar. Das Sulfid-Ion (S^{2-}) ist leichter zu verzerren als das Chlorid-Ion (Cl^-). In einem deformierten Ion stimmt der Schwerpunkt der negativen Ladung der Elektronenwolke nicht mehr mit dem

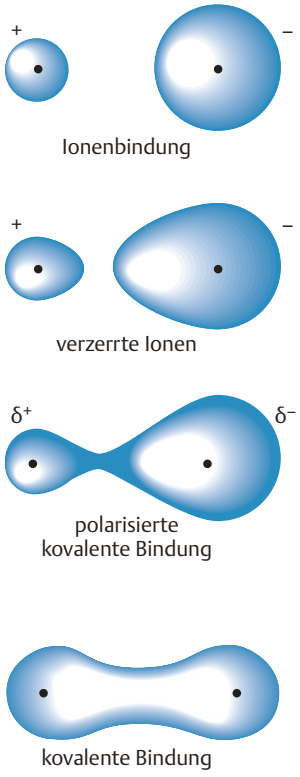


Abb. 8.2 Die Änderung der Elektonendichte eines Atompaars beim Übergang zwischen Ionenbindung und kovalenter Bindung.

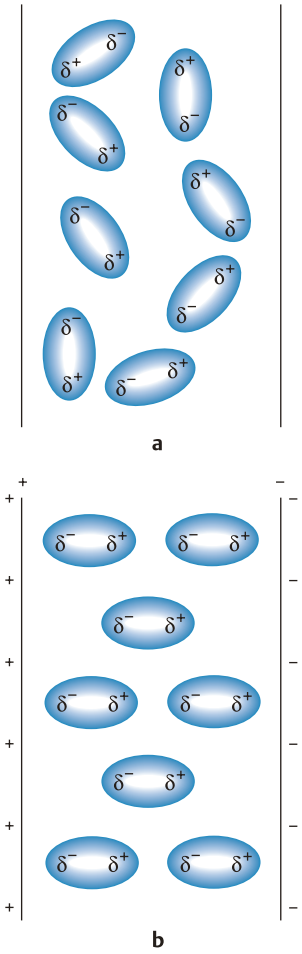


Abb. 8.3 Effekt eines elektrostatischen Feldes auf die Orientierung polarer Moleküle.
a ohne Feld
b mit Feld

Definition

Das **Dipolmoment** ist definiert als das Produkt aus Ladung und Abstand

$\mu = q \cdot d$

Dipolmomente werden manchmal in Debye-Einheiten (D) angegeben.
$1\,D = 3{,}336 \cdot 10^{-30}\ C \cdot m$

Schwerpunkt der positiven Ladung im Kern überein: das Ion ist *polarisiert*. Die Deformierbarkeit eines Ions nennt man deshalb auch **Polarisierbarkeit**.

Kationen. Die Fähigkeit eines Kations, die Elektronenwolke eines benachbarten Anions zu polarisieren, hängt ebenfalls von seiner Größe und von seiner Ladung ab. Je kleiner das Kation und je höher seine Ladung, desto wirksamer kann es die Elektronen eines Anions beeinflussen.

Bei Metallen ist in jeder Gruppe im Periodensystem dasjenige, das die kleinsten Ionen bildet, auch das mit der größten Tendenz zur Bildung von Bindungen mit kovalentem Charakter. Lithium neigt mehr zur Bildung von kovalenten Bindungen als Cäsium; in allen Verbindungen des Berylliums (Be^{2+} als kleinstes Kation der 2. Hauptgruppe) sind die Bindungen zu einem erheblichen Teil kovalent. Bor-Atome gehen nur kovalente Bindungen ein; das hypothetische B^{3+}-Ion (als kleinstes Ion der 3. Hauptgruppe) hätte eine hohe Ladung bei sehr geringer Größe und würde Anionen in starkem Maße polarisieren.

Die Kationen der ersten vier Metalle in der 4. Periode K^+, Ca^{2+}, Sc^{3+} und „Ti^{4+}“ sind bzw. wären isoelektronisch mit Argon. In der Reihe KCl, $CaCl_2$, $ScCl_3$, $TiCl_4$ nimmt der kovalente Charakter der Bindungen mit zunehmender Ladung und abnehmender Größe der Kationen zu. Kaliumchlorid (KCl) ist weitgehend ionisch und bildet Ionenkristalle während Titan(IV)-chlorid ($TiCl_4$) eine Flüssigkeit ist, die aus Molekülen besteht. Ebenso sind die Bindungen in Verbindungen wie $SnCl_4$, $PbCl_4$, $SbCl_5$, BiF_5 als überwiegend kovalent anzusehen.

Eine zweite Betrachtungsweise geht vom Extrem der rein kovalenten Bindung aus und betrachtet deren **Polarisation**. Eine rein kovalente Bindung gibt es nur zwischen Atomen desselben Elements. Wenn zwei unterschiedliche Atome durch eine kovalente Bindung verknüpft sind, ist die Elektronenladung nicht symmetrisch zwischen den beiden Atomkernen verteilt; die beiden Atome teilen sich das gemeinsame Elektronenpaar nicht gleichmäßig, ein Atom wird die Elektronen immer etwas stärker zu sich ziehen als das andere.

Chlor-Atome üben eine stärkere Anziehung auf Elektronen aus als Brom-Atome. Im BrCl-Molekül sind die Elektronen der Bindung mehr zum Cl-Atom hingezogen; die gemeinsame Elektronenwolke ist in der Umgebung des Chlor-Atoms dichter. Durch die ungleiche Elektronenverteilung erhält das Chlor-Atom eine partiell negative Ladung. Da das Molekül insgesamt elektrisch neutral ist, kommt dem Brom-Atom eine partiell positive Ladung gleichen Betrages zu. Eine derartige Bindung, mit einem positiven und einem negativen Pol, nennt man eine **polare kovalente Bindung**. Die partiellen Ladungen werden durch die Symbole δ^+ und δ^- zum Ausdruck gebracht.

Je unterschiedlicher die elektronenanziehende Wirkung der kovalent gebundenen Atome ist, desto polarer ist die Bindung, d. h. um so größer ist der Betrag der partiellen Ladungen. Wenn die ungleiche Verteilung der gemeinsamen Elektronen zum Extrem gebracht wird, dann erhält das eine Atom die Bindungselektronen ganz für sich und es resultieren einzelne Ionen (man betrachte die Bilder von Abb. 8.2 von unten nach oben).

Ein Objekt, auf dem sich zwei entgegengesetzte Ladungen des gleichen Betrags q in einem Abstand d befinden, ist ein **Dipol**. Das **Dipolmoment** μ beträgt:

$$\mu = q \cdot d$$

Moleküle die, wie BrCl, ein Dipolmoment aufweisen, nennt man **polare Moleküle**. Wenn sie in ein elektrisches Feld zwischen zwei geladenen Platten gebracht werden, richten sie sich aus, so dass ihre negativen Enden auf die positive Platte weisen und umgekehrt (Abb. 8.3). Bei gegebener elektrischer Spannung zwischen den Platten hängt der Betrag der elektrischen Ladung, der auf die Platten gebracht werden kann, vom Dipolmoment der Moleküle ab. Durch entsprechende Messungen kann das Dipolmoment experimentell bestimmt werden.

Linus Pauling hat experimentell bestimmte Dipolmomente dazu benutzt, um die partielle Ladung, d. h. den **partiell ionischen Charakter** von kovalenten Bindungen zu bestimmen. Wenn Chlorwasserstoff (HCl) aus Ionen H^+ und Cl^- bestünde, hätte jedes Ion eine Elementarladung ($1{,}60 \cdot 10^{-19}$ C). Der Atomabstand im HCl-Molekül beträgt 127 pm. Damit berechnet man für die hypothetische Einheit H^+Cl^- ein Dipolmoment von $2{,}03 \cdot 10^{-29}$ C · m. Der experimentell gefundene Wert ist jedoch viel kleiner und beträgt $3{,}60 \cdot 10^{-30}$ C · m. Aus dem Verhältnis dieser Werte kann man auf einen ionischen Anteil der H—Cl-Bindung schließen:

$\mu(H^+Cl^-) = 2{,}03 \cdot 10^{-29}$ C · m
$\mu(HCl) = 3{,}60 \cdot 10^{-30}$ C · m (gemessen)

$$\text{ionischer Anteil} = \frac{3{,}60 \cdot 10^{-30}}{2{,}03 \cdot 10^{-29}} = 0{,}177 = 17{,}7\,\%$$

Bei Molekülen, in denen mehrere polare kovalente Bindungen vorhanden sind, ergibt sich das Dipolmoment des Gesamtmoleküls durch vektorielle Addition der Dipolmomente der einzelnen Bindungen. Näheres dazu wird im Abschnitt 11.1 (S. 170) ausgeführt.

8.3 Elektronegativität

Die **Elektronegativität** ist ein Maß für die Fähigkeit eines Atoms, die Bindungselektronen in einem Molekül an sich zu ziehen. Die Polarität der H—Cl-Bindung im HCl-Molekül kann durch die unterschiedliche Elektronegativität des H- und des Cl-Atoms im HCl-Molekül gedeutet werden. Das Chlor-Atom ist elektronegativer als das Wasserstoff-Atom, die partiell negative Ladung δ^- der polaren Bindung befindet sich am Chlor-Atom.

Das Konzept der Elektronegativität ist sehr nützlich, aber physikalisch nicht exakt. Die Werte für Elektronegativitäten werden in willkürlich festgelegten Einheiten und mit willkürlich festgelegtem Nullpunkt angegeben. Nur die relativen Werte sind von Bedeutung, um qualitative Aussagen beim Vergleich verschiedener Elemente zu machen. Es gibt keinen direkten Weg, um Elektronegativitäten zu messen. Es sind verschiedene Verfahren zu ihrer Berechnung vorgeschlagen worden.

Dem ursprünglichen Berechnungsverfahren von Linus Pauling (1932) liegen die Bindungsenergien zugrunde. Eine polare kovalente Bindung ist immer stärker (energetisch günstiger) als es eine unpolare Bindung zwischen denselben Atomen wäre (anderenfalls gäbe es keine polare kovalente Bindung). Die Energiedifferenz ist ein Maß für die Tendenz, aus der unpolaren eine polare Bindung zu machen. Als Wert für die hypothetische Bindungsenergie einer unpolaren Bindung X—Z wurde der Mittelwert der Bindungsenergien für die Moleküle X—X und Z—Z genommen; dieser wurde vom tatsächlichen Wert der Bindungsenergie der polaren Bindung X—Z abgezogen. Die Zahlenwerte für die Elektronegativitäten wurden willkürlich durch Zuweisung des Wertes 4,0 für das Fluor-Atom, welches das elektronegativste Atom ist, skaliert. Die Berechnungsverfahren nach A. L. Allred und E. G. Rochow (basierend auf elektrostatischen Anziehungskräften) und nach R. S. Mulliken (basierend auf Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten) ergeben ähnliche Zahlenwerte.

Gesellschaft Deutscher Chemiker

Linus C. Pauling
* 1901 Portland/Oregon
† 1994 Big Sur/Kalifornien

Einige Werte für die relativen Elektronegativitäten sind in Tab. 8.1 angegeben. Allgemein nimmt die Elektronegativität von links nach rechts in einer Periode und von unten nach oben in einer Gruppe zu. Das elektronegativste Element ist das Fluor in der rechten oberen Ecke des Periodensystems (ohne Edelgase); das am geringsten elektronegative (oder elektropositivste) ist in der linken unteren Ecke.

Metall-Atome geben leicht Elektronen ab und haben kleine Elektronegativitäten; je kleiner ihre Elektronegativität, umso größer ist ihre Reaktivität gegenüber Nichtmetall-Atomen. Nichtmetall-Atome tendieren zur Aufnahme von Elektronen und sind umso reaktiver, je höher ihre Elektronegativität ist. Die Verhältnisse sind in Abb. 8.4 schematisch dargestellt.

Tab. 8.1 Relative Elektronegativitäten der Hauptgruppenelemente (nach Pauling).

H 2,2						He –
Li 1,0	Be 1,6	B 2,0	C 2,6	N 3,0	O 3,4	F 4,0	Ne –
Na 0,9	Mg 1,3	Al 1,6	Si 1,9	P 2,2	S 2,6	Cl 3,2	Ar –
K 0,8	Ca 1,0	Ga 1,8	Ge 2,0	As 2,2	Se 2,6	Br 3,0	Kr –
Rb 0,8	Sr 0,9	In 1,8	Sn 2,0	Sb 2,1	Te 2,1	I 2,7	Xe 2,6
Cs 0,8	Ba 0,9	Tl 2,0	Pb 2,3	Bi 2,0	Po 2,0	At 2,2	Rn –

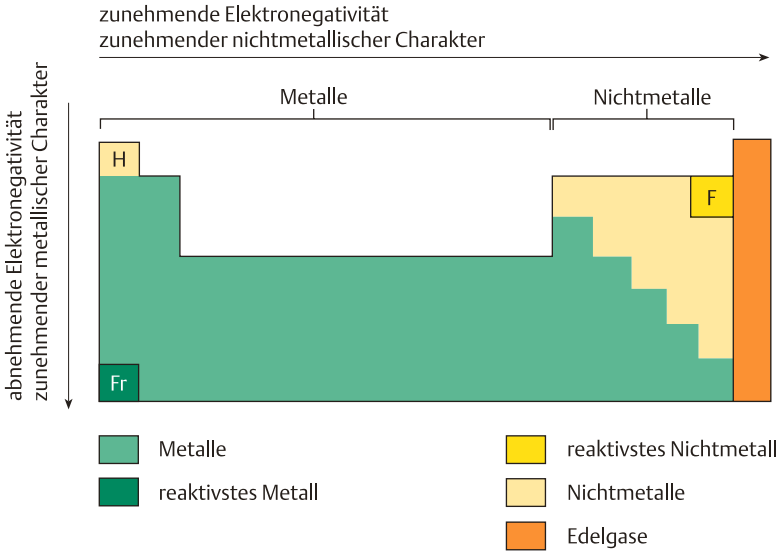


Abb. 8.4 Generelle Beziehungen zwischen der Stellung der Elemente im Periodensystem und ihrer Reaktivität und Elektronegativität.

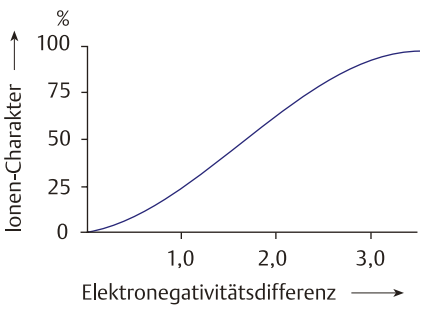


Abb. 8.5 Prozentualer Ionenbindungsanteil einer Bindung in Abhängigkeit der Differenz der Elektronegativitäten der beteiligten Atome.

Je größer die Differenz der Elektronegativitäten zweier Atome, desto polarer ist die Bindung zwischen ihnen. In Abb. 8.5 ist der Anteil des ionischen Charakters einer Bindung gegen die Elektronegativitätsdifferenz aufgetragen. Eine Differenz von etwa 1,7 entspricht einem zu 50% partiell ionischen Charakter. Nach der Kurve ist bei einer Elektronegativitätsdifferenz von 3,2 der Ionen-Bindungsanteil beim Cäsiumfluorid (CsF) 92%; eine Differenz von 2,3 für Natriumchlorid (NaCl) entspricht einem ionischen Anteil von 73%; beim Magnesiumoxid (MgO) mit einer Differenz von 2,1 sind es 67%. Obwohl nach dieser Abschätzung reine Ionenverbindungen nicht existieren, sind alle drei Verbindungen überwiegend als Ionenverbindungen anzusehen.

Die Elektronegativitätsdifferenz zwischen Nichtmetallen ist meist gering. Die Bindungen sind dann überwiegend kovalent und die Differenz der Elektronegativitäten zeigt das Ausmaß der Polarität der kovalenten Bindung an. Wenn

Tab. 8.2 Einige Eigenschaften der Halogenwasserstoffe.

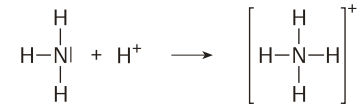
Verbindung	Dipolmoment · 10^{30} / C · m	Bindungsenergie / kJ · mol^{-1}	Elektronegativitäts-differenz
HF	6,38	565	1,8
HCl	3,60	431	1,0
HBr	2,67	364	0,8
HI	1,40	297	0,5

die Differenz sehr klein ist (z. B. bei einer Bindung zwischen C und S), kann man eine weitgehend unpolare Bindung annehmen. Bei größerer Differenz der Elektronegativitäten ist die Bindung polar mit der partiell negativen Ladung am Atom mit der größeren Elektronegativität. Aufgrund der Elektronegativitäten kann man für die Halogenwasserstoffe die größte Polarität und die größte Bindungsenergie beim Fluorwasserstoff (HF) erwarten (Tab. 8.2). Der partielle Ionenanteil der H—F-Bindung beträgt etwa 45 %, auch wenn die Elektronegativitätsdifferenz von 1,8 einen etwas höheren Wert erwarten lässt.

Die Elektronegativität ist nicht zur Durchführung exakter Berechnungen geeignet. Sie hängt auch von der Anzahl und den Eigenschaften der anderen an ein Atom gebundenen Atome ab und ist damit keine konstante Größe. Die Polarität einer P—Cl-Bindung ist zum Beispiel im PCl_3 und im $ClPF_4$ nicht gleich, d. h. die Elektronegativität des Phosphor-Atoms unterscheidet sich in beiden Molekülen; der Zug der Fluor-Atome auf die Elektronen des Phosphor-Atoms wirkt auch noch auf die P—Cl-Bindung, die Elektronegativität des Phosphor-Atoms ist im $ClPF_4$ höher.

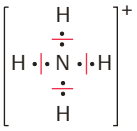
8.4 Formalladungen

Bei bestimmten kovalenten Bindungen werden *beide* Elektronen des gemeinsamen Elektronenpaares von *einem* der Atome zur Verfügung gestellt. Bei der Reaktion eines H^+-Ions (eines Protons) mit einem Ammoniak-Molekül wird das einsame Elektronenpaar am Stickstoff-Atom benutzt, um eine neue kovalente Bindung zu bilden. Im entstehenden Ammonium-Ion sind alle vier Bindungen völlig gleich. Die Zahl der Bindungen am Stickstoff-Atom entspricht nicht der erwarteten Zahl nach der $(8 - N)$-Regel; mit $N = 5$ (Stickstoff steht in der 5. Hauptgruppe) werden drei kovalente Bindungen erwartet. Das trifft für NH_3 zu, nicht für NH_4^+. Die Regel ist jedoch auch für das NH_4^+-Ion erfüllt, wenn man dem N-Atom eine **Formalladung** von 1+ zuweist, wodurch es nicht mehr fünf, sondern nur noch vier Valenzelektronen hat.

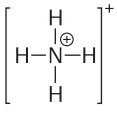


Ammoniak Ammonium-Ion

Die Formalladung wird berechnet, indem man die Bindungselektronenpaare zu gleichen Teilen zwischen den gebundenen Atomen aufteilt, d. h. für jede kovalente Bindung erhält eines der beteiligten Atome ein Elektron. Die Zahl der Elektronen, die jedes Atom nach der Aufteilung besitzt, wird mit der Zahl der Valenzelektronen verglichen, die es als neutrales Atom haben würde. Im NH_4^+-Ion wird jede der vier Bindungen aufgeteilt: je ein Elektron für ein H-Atom, je eines für das N-Atom. Das N-Atom hat dann vier Elektronen, d. h. eines weniger als in einem neutralen Stickstoff-Atom; ihm wird die Formalladung 1+ zugeteilt. Die H-Atome erhalten keine Formalladung, ihre Elektronenzahl stimmt mit derjenigen eines neutralen H-Atoms überein. Die Summe der Formalladungen aller Atome entspricht der Ladung des Gesamtteilchens. Mit insgesamt einer ⊕ Formalladung muss das Ammonium-Ion ein einfach geladenes Kation sein.



Aufteilung der Bindungselektronenpaare im NH_4^+-Ion zur Ermittlung der Formalladung.



Beispiel 8.2

Welche Lewis-Formel und welche Formalladungen hat das CO-Molekül (Kohlenmonoxid)? Es stehen 4 + 6 = 10 Valenzelektronen zur Verfügung. Nach der Oktettregel muss eine Dreifachbindung formuliert werden, :C⋮⋮O: oder |C≡O|. Durch gleichmäßige Aufteilung der Bindungselektronen erhält sowohl das C- wie das O-Atom 5 Elektronen. Verglichen mit der Zahl der Valenzelektronen der neutralen Atome ergibt sich die Formalladung 1⊖ für C und 1⊕ für O:

Die Summe der Formalladungen ergibt null, wie für ein neutrales Molekül gefordert.

Es werden **drei Arten von Ladungen** unterschieden, die mit unterschiedlichen Symbolen bezeichnet werden:
Ionenladungen +, –
Partialladungen δ^+, δ^-
Formalladungen ⊕, ⊖
Leider werden diese Symbole auch in der Fachliteratur nicht immer nach ihrer Bestimmung benutzt; häufig werden auch Ionenladungen mit ⊕ und ⊖ bezeichnet, wodurch die Unterscheidung zu den Formalladungen verschwindet.

In der Formel wird die Formalladung an dem *betreffenden Atom* durch das Zeichen ⊕ bzw. ⊖ bezeichnet. Die Zeichen + und – stehen dagegen für die Ionenladung des *gesamten* Teilchens, unabhängig davon, neben welchem Atomsymbol sie stehen; die Ionenladung ist zusätzlich zu den Formalladungen anzugeben. Wie es der Name zum Ausdruck bringt, ist eine Formalladung eine Formalität. Sie entspricht nicht der tatsächlichen Ladung oder Partialladung eines Atoms in einem Molekül, denn sie wird durch gleichmäßige Aufteilung der Bindungselektronen berechnet. Tatsächlich sind die Bindungselektronen jedoch nicht gleichmäßig zwischen den Atomen angeordnet. Im NH_4^+-Ion befinden sich die Elektronenpaare mehr auf der Seite des elektronegativeren Stickstoff-Atoms; dadurch wird die positive Ladung an diesem Atom verringert und die H-Atome erhalten positive Partialladungen. Die positive Ladung des Ammonium-Ions ist somit tatsächlich auf alle fünf Atome verteilt.

Ein Atom, an dem in der Lewis-Formel so viele Bindungsstriche zusammenkommen, wie nach der (8 – *N*)-Regel zu erwarten, hat keine Formalladung. Sind es mehr Bindungsstriche, so ist die Formalladung positiv, sind es weniger, so ist die Formalladung negativ (diese Regeln gelten nicht bei Verbindungen mit Elementen, die die Oktettregel nicht einhalten (vgl. Abschnitt 9.1, S. 128).

In Lewis-Formeln sollten möglichst wenige Atome eine Formalladung haben und die Formalladungen sollten möglichst klein sein. Atome, die aneinander gebunden sind, sollten keine Formalladungen des gleichen Vorzeichens haben. Die Ansammlung gleicher Ladungen an einer Bindung würde die Bindung bis zum Auseinanderbrechen schwächen; Formeln mit benachbarten Ladungen gleichen Vorzeichens sind zur Wiedergabe der Bindungsverhältnisse ungeeignet.

Beispiel 8.3

Im Molekül der Salpetersäure (HNO_3) ist das N-Atom an die drei O-Atome gebunden, das H-Atom an eines der O-Atome. Welche ist die Lewis-Formel für Salpetersäure?

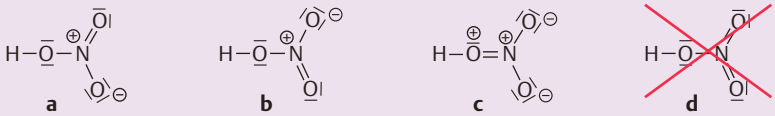
Die Gesamtzahl der Valenzelektronen beträgt:

H:	1
N:	5
3 O:	18
	24

Anzahl der Bindungselektronen = 2 · (Zahl der H-Atome) + 8 · (Zahl der übrigen Atome) – Zahl der Valenzelektronen = 2 · 1 + 8 · 4 – 24 = 10

•••

Die zehn Bindungselektronen = 5 Bindungen können auf drei Arten formuliert werden, die übrigen Elektronen ergeben einsame Elektronenpaare im Einklang mit der Oktettregel:

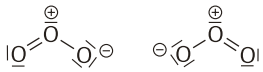


a **b** **c** **d**

Die Formeln **a** und **b** sind gleichwertig. Formel **c** kommt nicht in Betracht wegen der benachbarten positiven Formalladungen. Formel **d** ist wegen Verletzung der Oktettregel am N-Atom ausgeschlossen.

8.5 Mesomerie (Resonanz)

Im Beispiel 8.3 ist uns ein Fall begegnet, bei dem zwei gleichwertige Formeln (a) und (b) angegeben werden können. Eine ähnliche Situation tritt beim Ozon-Molekül (O_3) auf:



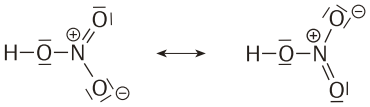
Jede der beiden möglichen Formeln ist unzufriedenstellend. Nach der einzelnen Formel sind die beiden Bindungen verschieden, nämlich eine Doppel- und eine Einfachbindung. Doppelbindungen sind kürzer als Einfachbindungen, aber nach experimentellen Befunden sind die beiden Bindungen im Ozon-Molekül tatsächlich gleich lang. Zur Lösung des Problems gibt man beide Formeln an und schreibt wie nebenstehend einen Doppelpfeil zwischen ihnen.

Ozon-Grenzformeln:

Diese Art von Formulierung nennt man **Mesomerie** oder **Resonanz,** die einzelnen Formeln werden **mesomere Grenzformeln** genannt. Die tatsächliche Struktur ist als Zwischending zwischen den beiden Grenzformeln zu verstehen. Die Bindungen sind weder Einfach- noch Doppelbindungen, sondern haben einen mittleren Bindungsgrad. Jedes der endständigen Atome hat eine Formalladung von $\frac{1}{2}\ominus$. Es gibt nur eine Sorte von Ozon-Molekülen und nur eine Struktur. Die Elektronen springen nicht hin und her, und die Moleküle entsprechen nicht zeitweise der einen, zeitweise der anderen Grenzformel. Das Problem der zutreffenden Beschreibung der Bindungsverhältnisse im Ozon-Molekül liegt in der begrenzten Ausdrucksmöglichkeit der Lewis-Formeln, welche mit einer einzelnen Formel ein falsches Bild aufzeigen. Trotz dieses Mangels werden Lewis-Formeln häufig benutzt, da sie bequem und übersichtlich zu schreiben sind und Probleme der geschilderten Art durch das Hilfsmittel der Mesomerie-Formulierung lösbar sind.

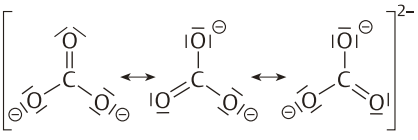
deutsch	**englisch**
Mesomerie	resonance
mesomere Grenzformel	resonance formula

Auch für das Salpetersäure-Molekül aus Beispiel 8.3 sind mesomere Grenzformeln zu formulieren. Danach sind die Bindungen zwischen dem N-Atom und den O-Atomen der nebenstehend in der rechten Molekülhälfte gezeichneten Bindungen ein Mittelding zwischen Einfach- und Doppelbindung. Sie sind beide gleich und 121 pm lang. Die dritte Bindung zwischen N- und O-Atom, die in beiden Grenzformeln als Einfachbindung erscheint, ist länger: 141 pm.



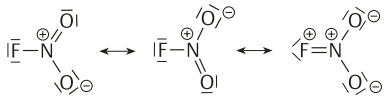
In manchen Fällen sind drei oder noch mehr Grenzformeln anzugeben. Ein Beispiel bietet das Carbonat-Ion (CO_3^{2-}). Es ist planar, alle Bindungen sind gleich lang, ihre Länge liegt zwischen den üblichen Werten für C—O-Einfach- und C=O-Doppelbindungen. Die Summe der Formalladungen einer einzelnen Grenzformel entspricht der Ladung des Ions.

Grenzformeln für das Carbonat-Ion, CO_3^{2-}:

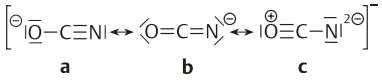


Die Mesomerie bringt zum Ausdruck, dass die Ladung des Carbonat-Ions nicht genau lokalisiert werden kann. Man sagt, die Ladung sei **delokalisiert;** sie verteilt sich zu gleichen Teilen auf die drei O-Atome.

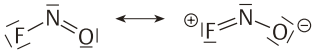
In den bis jetzt betrachteten Beispielen Ozon, Salpetersäure und Carbonat-Ion sind alle Grenzformeln jeweils gleichwertig. Zum gemittelten Bild tragen sie alle gleichermaßen bei. Dementsprechend kann die Bindung zwischen dem C-



a b c



a b c



a b

und einem O-Atom im Carbonat-Ion als $1\frac{1}{3}$-Bindung angesehen werden. Es gibt jedoch auch Fälle, in denen die Grenzformeln nicht gleichwertig sind. Manche Grenzformeln können energetisch günstiger sein als andere und sind bei der Mittelung aller Grenzformeln mit einem größeren Anteil zu berücksichtigen. Andere Grenzformeln können energetisch ungünstig sein und brauchen nicht oder nur in geringem Maß berücksichtigt zu werden. Wir müssen deshalb die einzelnen Grenzformeln bewerten und feststellen, welche von Bedeutung sind. Folgende Regeln helfen uns dabei:

1. *Für alle mesomeren Grenzformeln muss die räumliche Anordnung der Atomkerne dieselbe sein. Grenzformeln unterscheiden sich nur in der Verteilung von Elektronen.*
   Im Cyanat-Ion sind die Atome zum Beispiel in der Reihenfolge OCN^- aneinander gebunden. Strukturen mit der Anordnung NOC^- oder CNO^- gehören nicht zum Cyanat-Ion und kommen als Grenzformeln nicht in Betracht.
2. *Zwei aneinander gebundene Atome sollen keine Formalladungen mit gleichem Vorzeichen haben. Grenzformeln, die dieser Regel widersprechen, sind im Allgemeinen nicht zu berücksichtigen.*
   Beim Nitrylfluorid (FNO_2) ist die Grenzformel c nicht zu berücksichtigen: das F- und das N-Atom haben je eine positive Formalladung.
3. *Die wichtigsten Grenzformeln sind diejenigen mit der kleinsten Anzahl von Formalladungen und mit den kleinsten Beträgen für diese Ladungen. Am günstigsten sind Grenzformeln ohne Formalladungen.*
   Von den möglichen Grenzformeln des Cyanat-Ions (OCN^-) ist Grenzformel c ohne Bedeutung, da sie mehr Formalladungen als die anderen hat.
4. *Bei den wichtigeren Grenzformeln entspricht die Verteilung von positiven und negativen Formalladungen den Elektronegativitäten der Atome. Das elektronegativste Atom sollte möglichst keine positive Formalladung erhalten.*
   Beim Nitrosylfluorid (FNO) ist die Grenzformel b von geringer Bedeutung, da das Fluor-Atom als elektronegativstes Atom eine positive Formalladung hat. Außerdem ist Grenzformel b nach Regel 3 wegen der größeren Anzahl von Formalladungen ungünstiger. Das gleiche gilt für die Grenzformel c beim FNO_2. Beim Cyanat-Ion ist Grenzformel a nach den Elektronegativitäten der drei Elemente die wichtigste Grenzformel.

Beispiel 8.4

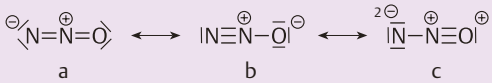
Man formuliere die Mesomerie des N_2O-Moleküls. Es ist linear aufgebaut mit der Reihenfolge NNO für die Atome.

Die Gesamtzahl der Valenzelektronen beträgt:

N	$2 \cdot 5 = 10$	
O		6
		16

Zahl der Bindungselektronen = 8 · (Zahl der Atome) – (Zahl der Valenzelektronen) = $8 \cdot 3 - 16 = 8$

Es müssen danach vier Bindungen vorhanden sein. Damit kann man drei Lewis-Formeln notieren:



a b c

Grenzformel c hat gleiche Formalladungen an benachbarten Atomen und entfällt damit.

8.6 Nomenklatur von binären Molekülverbindungen

Eine binäre Verbindung wird aus nur zwei Elementen gebildet. Die Nomenklatur binärer Ionenverbindungen wurde in Abschnitt 7.8 (S. 112) behandelt. Die meisten binären Verbindungen des Kohlenstoffs gelten als organische Verbindungen, ihre Nomenklatur wird in den Kapiteln 31 und 32 behandelt.

Binäre anorganische Verbindungen werden im Prinzip in der Art wie binäre Ionenverbindungen benannt, auch wenn sie aus Molekülen bestehen. Zuerst wird der deutsche Name des weniger elektronegativen Elements genannt, dann folgt der lateinische Name des elektronegativeren Elements, dessen Endung durch die Endung *-id* ersetzt ist. Die Anzahl der Atome jeder Art im Molekül wird durch griechische Präfixe vor den Elementnamen angegeben (Tab. 8.3). Das Präfix *mono-* wird meistens weggelassen. Die Oxide des Stickstoffs dienen uns als Beispiele:

N_2O	Distickstoffoxid	NO_2	Stickstoffdioxid
NO	Stickstoff(mon)oxid	N_2O_4	Distickstofftetroxid
N_2O_3	Distickstofftrioxid	N_2O_5	Distickstoffpentoxid

Für einige Verbindungen gibt es auch nichtsystematische Namen (Trivialnamen), mit denen sie meistens benannt werden. Dazu gehören Wasser (H_2O), Ammoniak (NH_3) und Hydrazin (N_2H_4). Bei den beiden letzteren wird auch in den Formeln meist nicht die Reihenfolge der Elemente nach den Regeln angegeben, da das elektronegativere Element an erster Stelle genannt ist.

Tab. 8.3 Griechische Präfixe zur Bezeichnung der Anzahl von Atomen einer Art.

Präfix	Zahl
mono-	1
di-	2
tri-	3
tetra-	4
penta-	5
hexa-	6
hepta-	7
octa-	8
nona-	9
deca-	10

Übungsaufgaben

(Lösungen s. S. 640)

Polarität von Bindungen

8.1 Machen Sie auf der Basis der Anionen-Polarisation Aussagen, bei welcher Verbindung der folgenden Paare die Bindung jeweils stärker kovalent ist.

a. HgF_2, HgI_2
b. FeO, Fe_2O_3
c. CdS, CdSe
d. CuI, CuI_2
e. $SbBr_3$, $BiBr_3$
f. BeO, MgO
g. MgO, MgS
h. KCl, $ScCl_3$
i. $PbCl_2$, $BiCl_3$

8.2 Berechnen Sie den partiellen Ionencharakter der H—Br-Bindung.
$\mu(HBr) = 2{,}67 \cdot 10^{-30}$ C · m
Bindungslänge 143 pm.

8.3 Berechnen Sie den partiellen Ionencharakter der Br—Cl-Bindung.
$\mu(BrCl) = 1{,}90 \cdot 10^{-30}$ C · m
Bindungslänge 214 pm.

8.4 Schätzen Sie mit Hilfe der Elektronegativitäten ab, welche der folgenden Elementpaare Bindungen mit überwiegendem Ionencharakter (> 50 %) bilden. Wenn die Bindungen überwiegend kovalent sind, geben Sie an, ob sie schwach, mittel oder stark polar sind (Elektronegativitätsdifferenzen von 0,1 – 0,5, 0,6 – 1,0 bzw. 1,1 – 1,6).

a. B, Br
b. Ba, Br
c. Be, Br
d. Bi, Br
e. Rb, Br
f. C, S
g. C, O
h. Al, Cl
i. C, H
j. C, I
k. N, Cl
l. Ca, N
m. C, N

8.5 Ordnen Sie mit Hilfe der Elektronegativitäten die Bindungen nach zunehmender Polarität.

a. Cs—O, Ca—O, C—O, Cl—O
b. Cs—I, Ca—I, C—I, Cl—I
c. Cs—H, Ca—H, C—H, Cl—H
d. N—S, N—O, N—Cl, S—Cl

8.6 Geben Sie mit Hilfe der Elektronegativitäten an, welche der Bindungen in jedem Paar jeweils stärker polar ist. Geben Sie an, an welchem Atom die partiell negative Ladung zu finden ist.

a. N—I, P—I
b. N—H, P—H
c. N—H, N—F
d. N—H, N—Cl
e. N—S, P—S
f. N—O, P—O
g. C—O, C—S

Valenzstrichformeln, Mesomerie

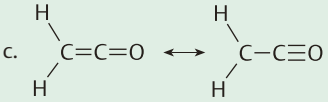
8.7 Zeichnen Sie die Valenzstrichformeln für folgende Moleküle einschließlich der Formalladungen.

a. PH_4^+
b. BH_4^-
c. CH_4
d. SiH_4
e. SCS
f. HCN
g. $HCCl_3$
h. $OSCl_2$
i. $OCCl_2$
j. $OPCl_3$
k. ClSSCl
l. NCCN
m. SO_4^{2-}
n. ClO_2^-
o. HNNH
p. HCCH
q. HOOH

8.8 Vervollständigen Sie die folgenden Grenzformeln mit einsamen Elektronenpaaren und Formalladungen. Bewerten Sie, welche Grenzformel zu den tatsächlichen Bindungsverhältnissen am stärksten beiträgt und welche unbedeutend ist.

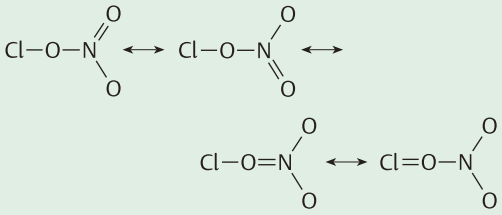
a. $\left[O{-}N{=}N{-}O \longleftrightarrow O{=}N{-}N{-}O \longleftrightarrow O{-}N{-}N{=}O\right]^{2-}$

b. $F{-}N{=}N{-}F \longleftrightarrow F{=}N{-}N{-}F \longleftrightarrow F{-}N{-}N{=}F$

c. 

d. $H{-}O{-}N{=}S \longleftrightarrow H{-}O{=}N{-}S$

e. $Cl{-}C{\equiv}N \longleftrightarrow Cl{\equiv}C{-}N \longleftrightarrow Cl{=}C{=}N$

f. 

g. $\left[N{-}N{\equiv}N \longleftrightarrow N{=}N{=}N \longleftrightarrow N{\equiv}N{-}N\right]^-$

8.9 Sind die NO-Bindungen im NO_2^-- oder NO_2^+-Ion kürzer?

8.10 Formulieren Sie die Mesomerie für:

a. HNSO
b. FNNN
c. F_2NNO
d. $[O_2CCO_2]^{2-}$
e. S_2N_2 (ringförmiges Molekül mit abwechselnden S- und N-Atomen)

Nomenklatur

8.11 Welche Formeln haben:

a. Diiodpentoxid
b. Dichlorhexoxid
c. Tetraschwefeltetranitrid
d. Schwefeltetrachlorid
e. Xenontrioxid
f. Arsenpentafluorid?

8.12 Welche Namen haben:

a. S_2F_2
b. P_4S_7
c. IF_5
d. NF_3
e. SeO_2
f. O_2F_2?

9 Molekülstruktur, Molekülorbitale

Zusammenfassung

Die Elektronenkonfiguration mancher Moleküle ist mit dem Oktett-Prinzip nicht vereinbar. In manchen Fällen ist nur eine *ungerade Elektronenzahl* verfügbar. In anderen Fällen gibt es Atome, deren Valenzschalen über *mehr* oder *weniger als acht Elektronen* verfügen.

Die räumliche Anordnung der Atome in einem Molekül kann mit Hilfe der *Valenzelektronenpaar-Abstoßungs-Theorie* (VSEPR-Theorie) vorausgesagt werden. Die Valenzelektronen eines Atoms ordnen sich so weit wie möglich voneinander entfernt an. Dabei werden bindende ebenso wie nichtbindende Elektronenpaare berücksichtigt; nichtbindende Elektronenpaare wirken stärker abstoßend auf die übrigen Elektronenpaare und beeinflussen die Molekülstruktur maßgeblich.

Um Atomorbitale zu erhalten, die dem räumlichen Aufbau eines Moleküls entsprechen, werden die Wellenfunktionen geeigneter Atomorbitale mathematisch zu neuen Wellenfunktionen kombiniert *(hybridisiert),* wobei ein Satz von *Hybridorbitalen* erhalten wird. Durch Überlappung dieser Orbitale mit Orbitalen anderer Atome stellt man sich das Zustandekommen kovalenter Bindungen vor.

Molekülorbitale sind Orbitale, die zu einem Molekül als Ganzem gehören. Sie lassen sich als Resultat der Überlappung bestimmter Atomorbitale verstehen. Aus einem Paar von Atomorbitalen resultiert ein *bindendes* und ein *antibindendes Molekülorbital.* Die Molekülorbitale werden nach dem Aufbauprinzip in der Reihenfolge ihrer Energie mit den verfügbaren Valenzelektronen besetzt. Eine σ-*Bindung* ist rotationssymmetrisch zur Verbindungslinie zwischen den gebundenen Atomen, bei einer π-Bindung verteilt sich die Ladung auf zwei Bereiche neben der Verbindungslinie. Die Bindungsordnung entspricht $\frac{1}{2}$ [(Zahl der bindenden Elektronen) – (Zahl der antibindenden Elektronen)].

Delokalisierte Bindungen sind *Mehrzentrenbindungen,* die sich über drei oder mehr Atome erstrecken. Die Wellenfunktionen von delokalisierten π-Bindungen in einer Kette von Atomen verhalten sich ähnlich wie stehende Wellen auf einer Saite. Je mehr Schwingungsknoten sie haben, desto energiereicher sind sie. Das *HOMO* ist das energetisch höchste besetzte Molekülorbital, das *LUMO* das niedrigste unbesetzte; sie sind die *Grenzorbitale,* die für chemische Reaktionen von Bedeutung sind. Erstrecken sich die delokalisierten π-Bindungen über sehr viele Atome, dann liegen ihre Energieniveaus in einem *Energieband* dicht beieinander.

Bei stark polaren kovalenten Bindungen haben miteinander verbundene Atome hohe entgegengesetzte Formalladungen, die ungefähr der tatsächlichen Ladungsverteilung entsprechen. Ihre Bindungen sind verkürzt.

Atome mit einer Oktett-Aufweitung in der Valenzstrichformel sind *hypervalent.* Ihre Bindungen werden mit Drei-Zentren-Vier-Elektronen-Bindungen erklärt.

Die *Bänder-Theorie* beschreibt die Bindungsverhältnisse in Metallen mit Hilfe von energetisch dicht beieinander liegenden Molekülorbitalen, die sich durch die gesamte Struktur des Metalls ausdehnen. Partiell besetzte Bänder oder besetzte Bänder, die sich mit unbesetzten Bändern überschneiden, erklären die *elektrische Leitfähigkeit* der Metalle. Bei *Isolatoren* ist eine große verbotene Zone zwischen einem vollbesetzten und einem leeren Band vorhanden, bei *Halbleitern* wie Silicium und Germanium ist die verbotene Zone kleiner. Durch *Dotierung* mit bestimmten Verunreinigungen können die elektrischen Eigenschaften von Silicium oder Germanium beeinflusst werden. Dotierung mit einem Element der 3. Hauptgruppe führt zu einem *p*-Leiter, Dotierung mit einem Element der 5. Hauptgruppe zu einem *n*-Leiter. Verformbarkeit, Glanz, elektrische Leitfähigkeit und Wärmeleitfähigkeit sind charakteristische Eigenschaften von Metallen. *Supraleiter* sind Materialien, die unterhalb einer Sprungtemperatur überhaupt keinen elektrischen Widerstand mehr aufweisen.

Übersicht

9.1 Ausnahmen zur Oktettregel · *128*
9.2 Elektronenpaar-Abstoßung und Molekülstruktur · *128*
9.3 Hybridorbitale · *133*
9.4 Molekülorbitale · *135*
9.5 Molekülorbitale in mehratomigen Molekülen · *139*
9.6 Delokalisierte Bindungen · *140*
9.7 Stark polare kovalente Bindungen · *144*
9.8 Hypervalente Atome · *144*
9.9 Die Bindung in Metallen · *146*
9.10 Halbleiter · *149*

Übungsaufgaben · *149*

Schlüsselworte (s. Glossar)

Valenzelektronenpaar-Abstoßungstheorie
Bindende und nichtbindende Elektronenpaare

Hybridisierung
Hybridorbitale

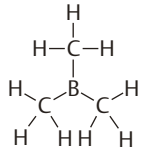
Molekülorbitale
bindend
antibindend
σ-; π-Bindung
Bindungsordnung

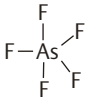
Delokalisierte Bindung
Mehrzentrenbindung
HOMO
LUMO
Grenzorbital

Energieband
Peierls-Verzerrung
Hypervalentes Atom

Bänder-Theorie
Valenzband
Leitfähigkeitsband
Verbotene Energiezone
Elektrische Leitfähigkeit

Isolator
Halbleiter
Dotierung
Brillouin-Zone
Supraleiter





Die im vorigen Kapitel vorgestellte einfache Theorie der kovalenten Bindung hat einige Unzulänglichkeiten. Auf der Oktettregel basierende Lewis-Formeln können für einige Moleküle und Molekülionen nicht formuliert werden. Die Theorie gibt auch keinen Aufschluss über den räumlichen Aufbau von Molekülen.

9.1 Ausnahmen zur Oktettregel

So wie bestimmte Ionen keine Edelgaskonfiguration haben und trotzdem stabil sind, gibt es auch Moleküle, deren Atome die Oktettregel nicht erfüllen.

Manche Moleküle wie zum Beispiel NO und NO_2 haben eine ungerade Elektronenzahl. In so einem Fall lässt sich keine Formel angeben, bei der alle Atome die Oktettregel erfüllen. Moleküle aus Nichtmetall-Elementen mit ungerader Elektronenzahl sind allerdings selten und in den meisten Fällen sehr reaktionsfähig und deshalb nicht langlebig. Häufiger sind Moleküle mit gerader Elektronenzahl, aber mit Atomen, die weniger oder mehr als acht Valenzelektronen um sich haben. Im $B(CH_3)_3$-Molekül ist das Bor-Atom von nur sechs Valenzelektronen umgeben. In den Molekülen AsF_5 und SF_6 sind die Atome As und S von zehn bzw. zwölf Valenzelektronen umgeben.

Atome der Elemente der 2. Periode (Lithium bis Fluor) gehen in Molekülen nie mehr als vier kovalente Bindungen ein; das Elektronenoktett wird nie überschritten. Bei Elementen der 3. und höherer Perioden ist das anders; ihre Atome können kovalente Bindungen mit mehr als vier Atomen eingehen. Man spricht dann von einer *Oktett-Aufweitung* oder einem *hypervalenten* Atom. Mehr als sechs Bindungen pro Atom kommen selten und nur bei Elementen ab der 5. Periode mit großen Atomradien vor.

Auf die orbital-theoretischen Aspekte der Oktett-Aufweitung gehen wir in Abschnitt 9.8 (S. 144) ein. Zunächst betrachten wir eine erfolgreiche und doch anschauliche Theorie, die ohne Zuhilfenahme von Wellenfunktionen und auch ohne das Konzept der Hybridisierung (siehe Abschnitt 9.3, S. 133) auskommt.

9.2 Elektronenpaar-Abstoßung und Molekülstruktur

VSEPR-Theorie
= valence-shell electron-pair repulsion theory

Es ist inzwischen weit verbreitet, von „Geometrie“ zu sprechen, wenn die Struktur oder Gestalt eines Körpers gemeint ist. Geometrie ist jedoch die Lehre der Flächen und Raumkörper, also ein Teilgebiet der Mathematik, und keine Eigenschaft, die irgendein Körper hat. Der Ausdruck „Molekülgeometrie“ anstelle von Molekülstruktur sollte vermieden werden. Ebenso unsinnig sind Ausdrücke wie „tetraedrische Geometrie“, „planare Geometrie“, „Koordinationsgeometrie“ oder (bei der Berechnung einer Struktur) „Geometrieoptimierung“. Ein weiterer falsch benutzter Modeausdruck ist die „Architektur“ eines Moleküls. Architektur ist Baukunst; sie ist keine Moleküleigenschaft.

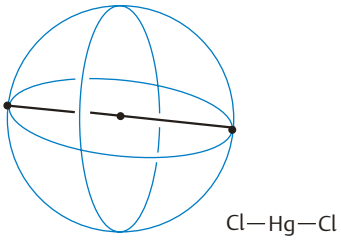
Die **Valenzelektronenpaar-Abstoßungs-Theorie** ermöglicht es, die geometrische Anordnung der Atome in einem Molekül vorauszusagen (VSEPR-Theorie; entwickelt von R. J. Gillespie und R. S. Nyholm und deshalb auch **Gillespie-Nyholm-Theorie** genannt).

Wir betrachten im Folgenden Moleküle, in denen ein Zentralatom an mehrere Atome gebunden ist. Wie in der Lewis-Theorie betrachten wir bindende und nichtbindende (einsame) Elektronenpaare, und zwar in folgender Art:

- Da die negativ geladenen Elektronenpaare einander abstoßen, werden sich die Elektronenpaare der Valenzschale des *Zentralatoms* gegenseitig so weit entfernt wie möglich voneinander anordnen. Die Molekülgestalt ist eine Konsequenz dieser gegenseitigen Elektronenpaar-Abstoßung.
- Alle Elektronen der Valenzschale des Zentralatoms werden berücksichtigt, sowohl die an Bindungen beteiligten wie auch die nichtbindenden Elektronenpaare.
- Die nichtbindenden Elektronenpaare tragen zur Molekülgestalt bei. Für die Benennung der Molekülgestalt werden aber nur die Positionen der Atomkerne herangezogen.

Die Molekülstruktur hängt in erster Linie von der Zahl der Elektronenpaare in der Valenzschale ab. Wenn der Ladungsschwerpunkt aller Valenzelektronenpaare gleich weit vom Atomkern des Zentralatoms entfernt ist, so verteilen sich die Elektronenpaare so wie eine entsprechende Zahl von Punkten auf einer Kugeloberfläche mit größtmöglichen Abständen zwischen den Punkten.

Zwei Elektronenpaare. Ein Quecksilber-Atom hat zwei Elektronen in der Valenzschale ($6s^2$). Im $HgCl_2$-Molekül beteiligt sich jedes dieser Elektronen zusammen mit einem Elektron eines Chlor-Atoms an einer kovalenten Bindung. Das Molekül ist **linear.** Bei dieser Anordnung haben die beiden Elektronenpaare der Bindungen den größten Abstand voneinander. Moleküle sind linear, wenn das Zentralatom an zwei Bindungen beteiligt ist und keine einsamen Elektronenpaare am Zentralatom vorhanden sind. Die Dihalogenide von Beryllium, Zink, Cadmium und Quecksilber bilden Moleküle dieser Art.

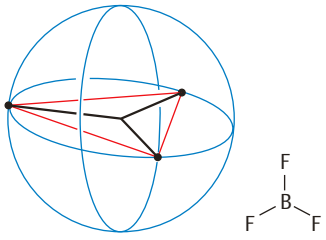


Zwei Elektronenpaare: lineare Anordnung

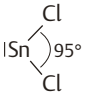
Drei Elektronenpaare. Ein Bor-Atom hat drei Valenzelektronen. Im BF_3-Molekül gibt es drei Bindungen. Das Molekül ist **trigonal-planar.** Der *Bindungswinkel* jeder F—B—F-Atomgruppe beträgt 120°. Dieses ist die Anordnung, bei der die drei Bindungselektronenpaare am weitesten voneinander entfernt sind (Abb. 9.1).

Zinn(II)-chlorid ($SnCl_2$) besteht im Dampfzustand aus gewinkelten Molekülen. Das Zinn-Atom hat vier Valenzelektronen, jedes Chlor-Atom trägt ein Elektron zu den Bindungen bei. Zusammen sind das sechs Elektronen oder drei Elektronenpaare in der Valenzschale. Die drei Paare nehmen eine dreieckig-planare Anordnung an. Weil die Molekülstruktur nur durch die Lage der Atomschwerpunkte beschrieben wird, bezeichnen wir es als gewinkelt.

Der Bindungswinkel im $SnCl_2$-Molekül beträgt weniger als 120° (nämlich 95°). Das nichtbindende Elektronenpaar, das im Gegensatz zu den bindenden Elektronenpaaren nur unter dem Einfluss eines Atomkerns steht, hat seinen Ladungsschwerpunkt näher am Zentralatom. Es stößt dadurch die anderen beiden Elektronenpaare stärker ab, und diese rücken zusammen. Einsame Elektronenpaare stoßen bindende Elektronenpaare stärker ab, als bindende Elektronenpaare sich gegenseitig abstoßen.

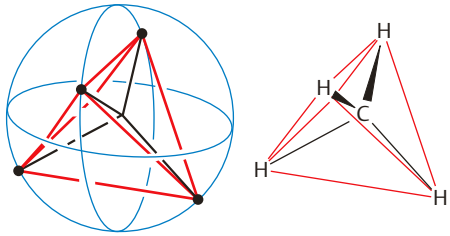


Drei Elektronenpaare: Dreieck

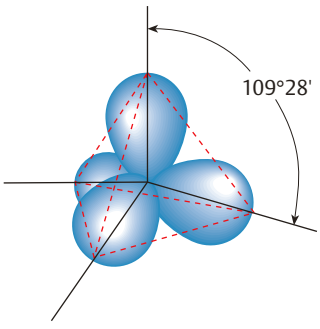


Vier Elektronenpaare. Im Methan-Molekül (CH_4) befinden sich vier Elektronenpaare in der Valenzschale. Die Elektronenpaare haben die größte Entfernung voneinander, wenn sie sich in den Ecken eines Tetraeders befinden (Abb. 9.2). Alle H—C—H-Bindungswinkel haben einen Wert von 109,47° (oder 109° 28'); dieser Winkel wird *Tetraederwinkel* genannt. Die **tetraedrische** Konfiguration kommt häufig vor, zum Beispiel bei den Ionen ClO_4^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}.

Auch im Ammoniak-Molekül (NH_3) ordnen sich die vier Elektronenpaare in der Valenzschale des Stickstoff-Atoms tetraedrisch an (Abb. 9.3). Dadurch haben die *Atome* eine **trigonal-pyramidale** Anordnung, mit dem Stickstoff-Atom an der Spitze einer Pyramide mit dreieckiger Basisfläche. Die stärker abstoßende Wirkung des einsamen Elektronenpaars drückt die bindenden Elektronenpaare zusammen, so dass die H—N—H-Bindungswinkel nur 107° betragen anstelle von 109,47°.



Vier Elektronenpaare: Tetraeder



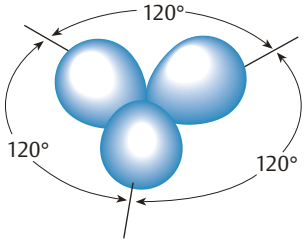
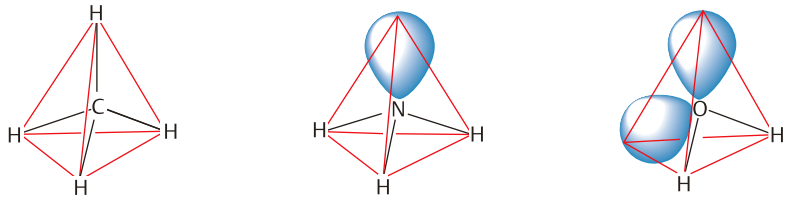


Abb. 9.1 Trigonal-planare Anordnung von drei Elektronenpaaren. Jedes Elektronenpaar ist als eine Ladungswolke dargestellt.

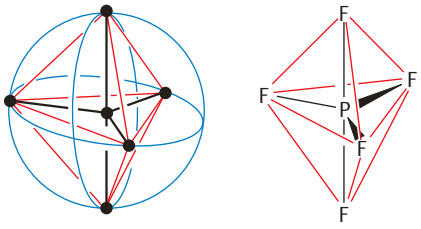
Abb. 9.2 Tetraedrische Anordnung von vier Elektronenpaaren.



∢ H–C–H = 109,47° ∢ H–N–H = 107,3° ∢ H–O–H = 104,5°

Abb. 9.3 Gestalt der Moleküle von Methan (CH_4), Ammoniak (NH_3) und Wasser (H_2O). Die einsamen Elektronenpaare sind als Wolken, die Bindungselektronenpaare als schwarze Striche dargestellt.

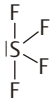
In der Valenzschale des O-Atoms im Wasser-Molekül sind zwei bindende und zwei nichtbindende Elektronenpaare vorhanden. Die Verzerrung von der tetraedrischen Anordnung der vier Elektronenpaare ist noch größer als im Ammoniak-Molekül, da die bindenden Elektronenpaare jetzt von zwei nichtbindenden Elektronenpaaren abgestoßen werden (Abb. 9.3). Der H—O—H-Winkel von 105° ist noch kleiner als im NH_3 (107°). Die Molekülstruktur (Anordnung der *Atome*) ist gewinkelt (V-förmig).



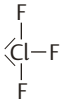
Fünf Elektronenpaare: trigonale Bipyramide

Fünf Elektronenpaare. Im PF_5-Molekül bilden die fünf Valenzelektronen des Phosphor-Atoms mit je einem Elektron der Fluor-Atome fünf Elektronenpaare in der Valenzschale. Die Anordnung mit einem Minimum für die Elektronenabstoßung ist die **trigonale Bipyramide.**

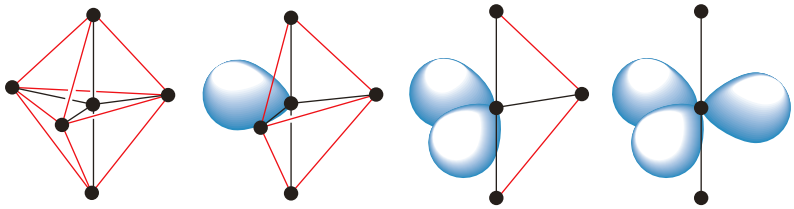
In der trigonalen Bipyramide sind die fünf Bindungen nicht äquivalent. Die drei Positionen auf dem „Äquator" werden äquatoriale Positionen genannt; die Positionen am „Nord-" und am „Südpol" heißen axiale Positionen. Die drei äquatorialen Atome liegen in einer Ebene mit dem Zentralatom; die Bindungswinkel in der Äquatorebene betragen 120°. Die Bindungswinkel zwischen axialen und äquatorialen Atomen betragen 90°. Ein axiales Elektronenpaar hat drei benachbarte Elektronenpaare im 90°-Winkel; ein äquatoriales Elektronenpaar hat nur zwei Nachbarpaare im 90°-Winkel. Auf ein axiales Elektronenpaar wirkt deshalb eine etwas stärkere Abstoßung. Die axialen P—F-Bindungen sind etwas länger als die äquatorialen (158 bzw. 153 pm).



In einer trigonalen Bipyramide *nehmen einsame Elektronenpaare äquatoriale Positionen ein,* da sie hier einer geringeren Abstoßung ausgesetzt sind. In der Valenzschale des Schwefel-Atoms im Schwefeltetrafluorid (SF_4) sind fünf Elektronenpaare vorhanden, von denen eines nichtbindend ist. Dieses besetzt eine äquatoriale Position in einer trigonalen Bipyramide (Abb. 9.4). Das nichtbindende Elektronenpaar wirkt sich auf die Bindungswinkel aus, indem es alle bindenden Elektronenpaare von sich drängt. Der Bindungswinkel F—S—F in der Äquatorebene beträgt 102° (anstelle von 120°), die axialen Bindungen bilden einen Winkel von 173° miteinander (anstelle von 180°).

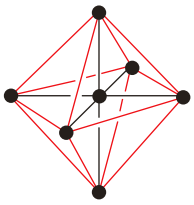


Im Molekül des Chlortrifluorids (ClF_3) verfügt das Chlor-Atom über fünf Valenzelektronenpaare, von denen zwei nichtbindend sind. Letztere nehmen

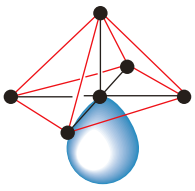


PF_5 SF_4 ClF_3 XeF_2

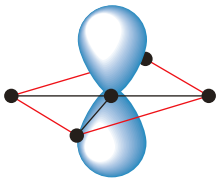
Abb. 9.4 Molekülgestalten mit fünf Valenzelektronenpaaren am Zentralatom. Bindende Elektronenpaare sind als schwarze Linien dargestellt.



Oktaeder
SF_6



Quadratische Pyramide
BrF_5



Quadrat
IF_4^-

Abb. 9.5 Molekülgestalten mit sechs Valenzeletronenpaaren am Zentralatom.
Bindende Elektronenpaare sind als schwarze Linien dargestellt.

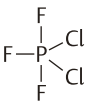
deutsch	**englisch**
einsames Elektronenpaar	lone electron pair
das Polyeder	the polyhedron
das Tetraeder	the tetrahedron
das Oktaeder (nicht: der Oktaeder)	the octahedron
gewinkelt	bent, angular
tetraedrisch	tetrahedral
oktaedrisch (keinesfalls: oktahedral)	octahedral

9

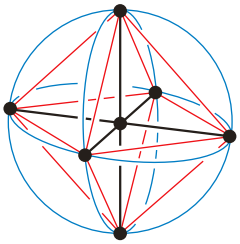
äquatoriale Lagen ein, so dass das Molekül eine T-förmige Struktur hat (Abb. 9.4). Die einsamen Elektronenpaare bedingen eine Verzerrung der F—Cl—F-Bindungswinkel, die zwischen axialer und äquatorialer Position 87,5° betragen (anstelle von 90°).

Im Xenondifluorid-Molekül (XeF_2) sind drei der fünf Valenzelektronenpaare des Xenon-Atoms nichtbindend. Sie nehmen die drei äquatorialen Positionen einer trigonalen Bipyramide ein. Das XeF_2-Molekül ist linear (Abb. 9.4).

Im PF_3Cl_2-Molekül befinden sich die Chlor-Atome in äquatorialen Positionen. Weil die Fluor-Atome stärker elektronegativ als die Chlor-Atome sind, sind die Elektronenpaare der P—Cl-Bindungen näher am Phosphor-Atom als die der P—F-Bindungen. Die Elektronenpaare der P—Cl-Bindungen wirken stärker abstoßend.

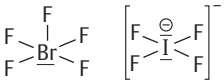


Sechs Elektronenpaare. Im Schwefelhexafluorid-Molekül (SF_6) hat das Schwefel-Atom sechs Bindungs-Elektronenpaare in der Valenzschale. Die dafür günstigste Anordnung ist ein **Oktaeder.** Alle Positionen sind äquivalent, alle Bindungen sind gleich, alle Winkel zwischen benachbarten Bindungen betragen 90°.



Sechs Elektronenpaare: Oktaeder

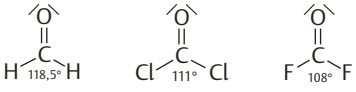
Das Brom-Atom im Brompentafluorid (BrF_5) verfügt über fünf bindende und ein nichtbindendes Elektronenpaar in der Valenzschale. Die Elektronenpaare sind nach den Ecken eines Oktaeders gerichtet. Die Atome bilden eine **quadratische Pyramide** (Abb. 9.5). Das nichtbindende Elektronenpaar verursacht eine Verzerrung der Bindungswinkel. Die vier Bindungen in der Pyramidenbasis werden vom einsamen Elektronenpaar abgedrängt, der Bindungswinkel zwischen der *apikalen* Bindung (zur Pyramidenspitze) und einer *basalen* Bindung (in der Pyramidenbasis) beträgt 85° (anstelle von 90°).



Im IF_4^--Ion hat das Iod-Atom vier bindende und zwei nichtbindende Elektronenpaare in der Valenzschale. Die sechs Elektronenpaare nehmen eine oktaedrische Anordnung an. Die einsamen Elektronenpaare besetzen zwei gegenüberliegende Positionen, da dann die Abstoßung zwischen ihnen am kleinsten ist (Abb. 9.5). Das Ion ist **quadratisch-planar.**

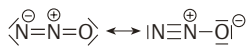
Die Zusammenhänge zwischen Molekülstruktur und Zahl und Art der Valenzelektronenpaare sind in Tab. 9.1 zusammengefasst. Weitere Beispiele siehe Beispiel 9.1.

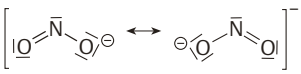
Das Konzept der Elektronenpaar-Abstoßung kann auch auf Moleküle und Ionen mit Mehrfachbindungen angewandt werden. Eine Mehrfachbindung wird dabei als Einheit betrachtet. Kohlendioxid (CO_2) und Cyanwasserstoff (HCN) sind zum Beispiel lineare Moleküle. Das Carbonyldichlorid-Molekül (Phosgen, Cl_2CO) hat eine planar-dreieckige Gestalt ähnlich wie BF_3. Weil in einer Doppelbindung zwei Elektronenpaare vorhanden sind, wirkt sie stärker abstoßend als eine Einfachbindung. Im Cl_2CO drängt die Doppelbindung die C—Cl-Bindungen von sich; der Cl—C—Cl-Bindungswinkel beträgt deshalb 111° anstelle von 120°. Formaldehyd (H_2CO) hat die gleiche Struktur, aber der H—C—H-Winkel ist größer (118,5°), weil wegen der geringeren Elektronegativität der Wasserstoff-Atome die Ladungsschwerpunkte der C—H-Bindungen

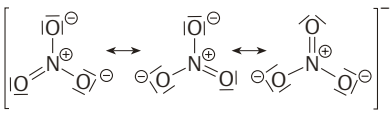


Tab. 9.1 Molekülstruktur in Abhängigkeit der Anzahl der Valenzelektronen in der Valenzschale des Zentralatoms.

Anzahl der Elektronenpaare			Molekülstruktur	Beispiele
gesamt	bindend	nicht-bindend		
2	2	0	linear	$HgCl_2$, $CuCl_2^-$
3	3	0	trigonal-planar	BF_3, $HgCl_3^-$
3	2	1	gewinkelt	$SnCl_2$
4	4	0	tetraedrisch	CH_4, BF_4^-
4	3	1	trigonal-pyramidal	NH_3, PF_3
4	2	2	gewinkelt	H_2O, ICl_2^+
5	5	0	trigonal-bipyramidal	PF_5, $SnCl_5^-$
5	4	1	s. Abb. 9.4	SF_4, IF_4^+
5	3	2	T-förmig	ClF_3, BrF_3
5	2	3	linear	XeF_2, ICl_2^-
6	6	0	oktaedrisch	SF_6, PF_6^-
6	5	1	quadratisch-pyramidal	IF_5, SbF_5^{2-}
6	4	2	quadratisch-planar	XeF_4, BrF_4^-
8	8	0	quadratisch-antiprismatisch	CeF_8^{4-}







näher am C-Atom sind und der Winkelverzerrung mehr Widerstand entgegensetzen. Umgekehrt ist mit dem elektronegativeren Fluor der F—C—F-Winkel im F_2CO kleiner (108°).

Auch wenn mesomere Grenzformeln zu formulieren sind, ist die Theorie anwendbar. Distickstoffoxid (N_2O) besteht aus linearen Molekülen. Das Nitrit-Ion (NO_2^-) ist gewinkelt, ähnlich wie das $SnCl_2$-Molekül (S. 129); der Bindungswinkel beträgt 115° wegen der abstoßenden Wirkung des einsamen Elektronenpaars. Das Nitrat-Ion (NO_3^-) ist trigonal-planar wie das BF_3-Molekül; alle Winkel betragen 120°, da keine einsamen Elektronenpaare eine Verzerrung verursachen und gemäß der Mesomerie alle drei N—O-Bindungen gleich sind.

Beispiel 9.1

Welche Gestalt haben die Ionen $AuCl_2^-$, ICl_2^+, IBr_2^-, SCl_3^+ und ClF_4^-?

Die Zahl der Valenzelektronen des Zentralatoms (Z), je ein Elektron von jedem Halogen-Atom (X) und ein zusätzliches Elektron bei den Anionen bzw. ein Elektron weniger bei den Kationen ergeben die Elektronenzahl in der Valenzschale des Zentralatoms. Weil jedes Halogen-Atom mit einer Einfachbindung gebunden ist, ist die Zahl der bindenden Elektronenpaare gleich der Zahl der Halogen-Atome.

Ion	Anzahl der Elektronen	Anzahl der Elektronenpaare			Gestalt
	$Z + X$ – Ladung	gesamt	bindend	einsam	
$AuCl_2^-$	1 + 2 + 1 = 4	2	2	0	linear
ICl_2^+	7 + 2 – 1 = 8	4	2	2	gewinkelt
IBr_2^-	7 + 2 + 1 = 10	5	2	3	linear
SCl_3^+	6 + 3 – 1 = 8	4	3	1	trigonal-pyramidal
ClF_4^-	7 + 4 + 1 = 12	6	4	2	quadratisch-planar

9.3 Hybridorbitale

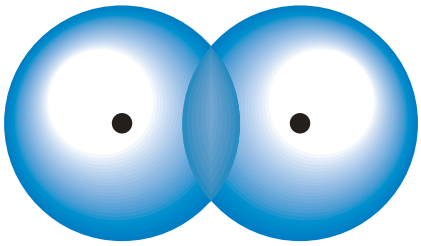


Abb. 9.6 Überlappung der 1*s*-Orbitale von zwei Wasserstoff-Atomen.

Abgesehen von wenigen Ausnahmen werden die Voraussagen der VSEPR-Theorie durch die experimentelle Bestimmung zahlreicher Molekülstrukturen bestätigt. Nach der Lewis-Valenz-Bindungstheorie besteht eine kovalente Bindung aus einem gemeinsamen Elektronenpaar zwischen den verbundenen Atomen. Ausgehend vom Modell der Atomorbitale, lässt sich die Entstehung einer kovalenten Bindung folgendermaßen denken: zwei Atome rücken aufeinander zu; ein Orbital des einen Atoms, mit einem ungepaarten Elektron besetzt, überlappt sich zunehmend mit einem Orbital des anderen Atoms, das auch mit einem ungepaarten Elektron besetzt ist; die beiden Atomorbitale verschmelzen zu einem gemeinsamen Orbital beider Atome, das von den beiden eingebrachten Elektronen (mit antiparallelem Spin) besetzt wird (Abb. 9.6).

Wie kann man im Rahmen dieser Vorstellungen die tetraedrische Struktur des Methan-Moleküls (CH_4) verstehen? Im Grundzustand hat ein Kohlenstoff-Atom nur zwei ungepaarte Elektronen ($1s^2 2s^2 2p^1 2p^1$) und man könnte denken, es könnten nur zwei kovalente Bindungen mit zwei Wasserstoff-Atomen gebildet werden. Wir können jedoch durch Energiezufuhr ein Elektron des 2*s*-Orbitals in das noch unbesetzte 2*p*-Orbital überführen; in diesem angeregten Zustand des C-Atoms ($1s^2 2s^1 2p^1 2p^1 2p^1$) hätten wir vier Orbitale mit je einem Elektron besetzt. Durch Überlappung mit den Orbitalen von vier H-Atomen unter Bildung von kovalenten Bindungen wird Energie freigesetzt; diese Energie ist weit größer als die zur Anregung des C-Atoms benötigte Energie, so dass insgesamt die Bildung der vier C—H-Bindungen energetisch begünstigt ist.

Durch das Verschmelzen von vier Orbitalen des Kohlenstoff-Atoms mit den Orbitalen von vier Wasserstoff-Atomen soll ein tetraedrisches CH_4-Molekül resultieren. Dazu müssten vier gleiche Atomorbitale des C-Atoms nach den Ecken eines Tetraeders ausgerichtet sein. Das 2*s*-Orbital des C-Atoms ist jedoch anders als die 2*p*-Orbitale, und die Achsen der 2*p*-Orbitale bilden untereinander Winkel von 90° und nicht von 109,47°, wie für eine tetraedrische Struktur gefordert (vgl. Abb. 6.15 und Abb. 6.16, S. 86).

Zur Lösung des Problems bedenken wir, dass ein Orbital durch seine Wellenfunktion definiert ist. Die Wellenfunktion ist ein *mathematischer Ausdruck,* der sich durch Lösung der Schrödinger-Gleichung ergibt. Der angeregte Zustand des C-Atoms kann durch eine *s*- und drei *p*-Wellenfunktionen mathematisch erfasst werden. Man kann diese vier Wellenfunktionen mathematisch umformen und erhält vier andere, untereinander völlig gleichartige Wellenfunktionen, die wir ***sp*³-Hybridorbitale** nennen. Die Bezeichnung sp^3 bezeichnet den Typ und die Anzahl der Orbitale, die wir mathematisch kombiniert haben. Die Hochzahl bezeichnet keine Elektronenzahl. Jedes der vier sp^3-Hybridorbitale ist nach einer der vier Ecken eines Tetraeders ausgerichtet (Abb. 9.2, S. 129; Abb. 9.7).

Die Beschreibung der Valenzschale des angeregten Kohlenstoff-Atoms durch vier Elektronen, die je das 2*s*-Orbital und die drei 2*p*-Orbitale besetzen oder durch vier Elektronen, die je ein sp^3-Hybridorbital besetzen, ist mathematisch völlig gleichwertig. Jede Beschreibung ist gleichermaßen eine gültige Lösung der Schrödinger-Gleichung.

Die Entstehung der Bindungen im CH_4-Molekül können wir uns durch Überlappung der 1*s*-Orbitale der vier Wasserstoff-Atome mit vier sp^3-Hybridorbitalen des Kohlenstoff-Atoms vorstellen.

Bei anderen Molekülen sind andere Hybridorbitale geeigneter, um die Bindungsverhältnisse zu erfassen. Bei der Hybridisierung, wie die mathematische Umrechnung der Wellenfunktionen auch genannt wird, müssen nicht alle Atomorbitale der Valenzschale beteiligt werden. Drei äquivalente ***sp*²-Hybridorbitale** werden bei der Kombination der Wellenfunktionen von einem *s*-Orbital und zwei *p*-Orbitalen erhalten. Eines der drei *p*-Orbitale ist dabei unbeteiligt. Die Vorzugsrichtungen der drei sp^2-Hybridorbitale liegen in einer Ebene

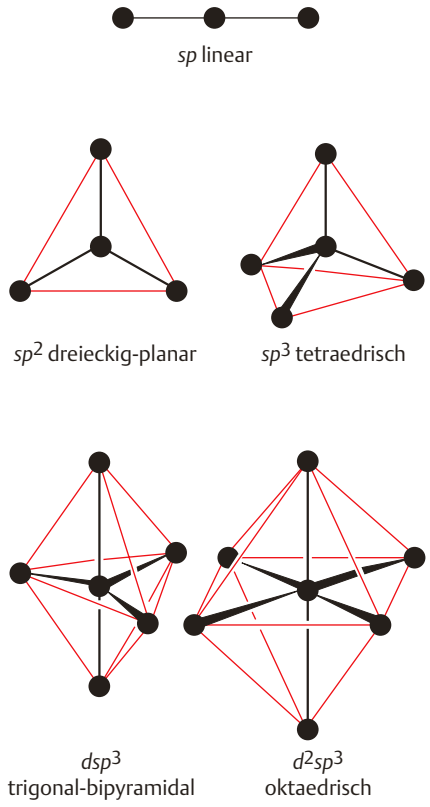


Abb. 9.7 Orientierung der Ladungswolken von Hybridorbitalen.

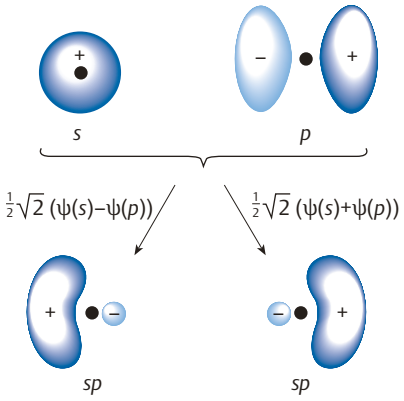


Abb. 9.8 Kombination von einer *s*- und einer *p*-Wellenfunktion zu zwei *sp*-Hybridorbitalen.
+ und – bezeichnen die Vorzeichen der Wellenfunktionen im jeweiligen Bereich.

Mischung einer *s*- mit drei *p*-Wellenfunktionen:

$$\psi_1 = a_1\psi(s) + b_1\psi(p_x) + c_1\psi(p_y) + d_1\psi(p_z)$$
$$\psi_2 = a_2\psi(s) - b_2\psi(p_x) - c_2\psi(p_y) + d_2\psi(p_z)$$
$$\psi_3 = a_3\psi(s) - b_3\psi(p_x) + c_3\psi(p_y) - d_3\psi(p_z)$$
$$\psi_4 = a_4\psi(s) + b_4\psi(p_x) - c_4\psi(p_y) - d_4\psi(p_z)$$

jeweils mit
$a_i^2 + b_i^2 + c_i^2 + d_i^2 = 1$ (Normierung)

Hybridisierung ist nur sinnvoll mit Orbitalen ähnlicher Energie

und bilden Winkel von 120° zueinander. Die Vorzugsrichtung des unbeteiligten *p*-Orbitals ist senkrecht zur Ebene (Abb. 9.1, S. 129; Abb. 9.7). sp^2-Hybridorbitale dienen zur Erfassung der Bindungsverhältnisse in trigonal-planaren Molekülen (z. B. BF_3).

Ein Satz von zwei ***sp*-Hybridorbitalen** resultiert aus der Kombination von einem *s*- und einem *p*-Orbital; die zwei übrigen *p*-Orbitale bleiben unbeteiligt (Abb. 9.7 und Abb. 9.8). Die zwei *sp*-Hybridorbitale haben ihre Ladungsschwerpunkte auf entgegengesetzten Seiten des Atoms. Sie dienen zur Beschreibung der Bindungen in linearen Molekülen. Die beiden unbeteiligten *p*-Orbitale haben ihre Vorzugsrichtungen senkrecht zueinander und senkrecht zur Achse der *sp*-Hybridorbitale. Die genannten Hybridorbitale sind in Tab. 9.2 zusammengestellt.

Mit Hilfe der beschriebenen Hybridorbitale können auch die Verhältnisse in Molekülen mit einsamen Elektronenpaaren näherungsweise beschrieben werden. Im NH_3-Molekül können wir zum Beispiel sp^3-Hybridorbitale für das Stickstoff-Atom annehmen; eines der Hybridorbitale dient zur Aufnahme des einsamen Elektronenpaars, während die anderen drei mit den Orbitalen der Wasserstoff-Atome überlappen. Die tatsächlichen H—N—H-Bindungswinkel von 107° liegen etwas unter dem Wert von 109,47°, der zwischen den Richtungen von sp^3-Hybridorbitalen zu erwarten wäre (s. Abb. 9.3, S. 130).

Genauer erhält man die von 109,47° abweichenden Bindungswinkel im NH_3-Molekül durch passende Hybridisierung. Dies geschieht, indem bei der rechnerischen Mischung der Wellenfunktionen die Anteile der *s*- und *p*-Orbitale verschieden groß gewählt werden. Setzt man in allen vier der nebenstehenden Formeln $a_i = b_i = c_i = d_i = \frac{1}{2}$ (i = 1 bis 4), dann ergeben sich vier gleiche sp^3-Hybrid-Funktionen ψ_1 bis ψ_4 mit Winkeln von 109,47°. Beim NH_3-Molekül ist bei ψ_1 der Koeffizient $a_1 > 0{,}5$ und $b_1 = c_1 = d_1 < 0{,}5$; ψ_1 hat dann einen höheren *s*-Anteil. Umgekehrt sind bei ψ_2 bis ψ_4 die Koeffizienten $a_i < 0{,}5$ und $b_i = c_i = d_i > 0{,}5$, womit ψ_2 bis ψ_4 einen höheren *p*-Anteil haben. Die drei Winkel zwischen den Vorzugsrichtungen von ψ_2 bis ψ_4 liegen dann zwischen 90° und 109,47°. ψ_1 gehört zum einsamen Elektronenpaar des NH_3-Moleküls. Die korrekten Koeffizienten a_i, b_i, c_i und d_i sind diejenigen, die insgesamt zur Minimum-Energie für das Molekül führen. Ihre Berechnung ist mathematisch aufwendig, aber mit einem leistungsfähigen Computer möglich.

Hybridisierung ist nur dann in Betracht zu ziehen, wenn die zu vermischenden Orbitale einander gut überlappen und wenn ihre Energien ähnlich groß sind. Die 2*s*- und 2*p*-Orbitale erfüllen diese Bedingungen gut. Je größer die Hauptquantenzahl, desto schlechter ist die räumliche *s*-*p*-Überlappung. Ein 5*s*-Orbital ist zum Beispiel viel weniger ausgedehnt als ein 5*p*-Orbital, sie können kaum mehr vermischt werden.

3*d*-Orbitale liegen energetisch zu hoch über 3*s* und 3*p*, weshalb die früher angenommene sp^3d^2-Hybridisierung für das Schwefel-Atom im oktaedrischen SF_6-Molekül nicht mehr als korrekt angesehen wird (vgl. Abschnitt 9.8, S. 144).

Tab. 9.2 Hybridorbitale.

Beteiligte Atomorbitale	Hybrid-Typ	Anzahl der Hybridorbitale	räumliche Anordnung	Beispiel
s, p_x	sp	2	linear	$HgCl_2$
s, p_x, p_y	sp^2	3	trigonal-planar	BF_3
s, p_x, p_y, p_z	sp^3	4	tetraedrisch	CH_4
$d_{x^2-y^2}$, s, p_x, p_y	dsp^2	4	quadratisch-planar	$PtCl_4^{2-}$
d_{z^2}, s, p_x, p_y, p_z	dsp^3	5	trigonal-bipyramidal	VCl_5^-
d_{z^2}, $d_{x^2-y^2}$, s, p_x, p_y, p_z	d^2sp^3	6	oktaedrisch	TiF_6^{2-}

Dagegen können 3*d*, 4*s*- und 4*p*-Orbitale miteinander vermischt werden. Vor allem die daraus resultierenden Hybridorbitale dsp^3 (trigonal-bipyramidal; Abb. 9.7) und d^2sp^3 (oktaedrisch) spielen bei Übergangsmetallen eine Rolle (vgl. Abschnitt 30.5, S. 484).

Zum Schluss sei noch einmal betont: Hybridisierung ist kein physikalischer Vorgang, sondern eine rein *mathematische Operation,* um die Bindungsverhältnisse in einem Molekül rechnerisch zu erfassen. Die Hybridisierung wird vorweg an einem Atom vorgenommen, obwohl sie erst mit der Knüpfung der Bindungen einen Sinn erhält.

In der modernen Bindungstheorie wird im Allgemeinen darauf verzichtet, Hybridisierungen vorweg zu berechnen. Es werden gleich alle Atomorbitale zur Gesamtheit der Molekülorbitale zusammengefügt. Hybridisierungsmodelle sind aber nach wie vor sehr beliebt, da sie der räumlichen Vorstellungswelt der Chemiker entgegenkommen, wonach sich Atome aus geeigneten Richtungen nähern und ihre Orbitale zu Bindungen verschmelzen.

9.4 Molekülorbitale

Im vorigen Abschnitt haben wir die kovalente Bindung als das Resultat des Überlappens zweier Atomorbitale angesehen, die zu einem gemeinsamen Orbital beider Atome verschmelzen. Das gemeinsame Orbital nennen wir ein *Molekülorbital* (abgekürzt MO). Mathematisch handelt es sich um eine Wellenfunktion, die sich als Lösung der Schrödinger-Gleichung für ein System ergibt, an dem zwei Atomkerne beteiligt sind. Für Molekülorbitale gelten die gleichen Gesetzmäßigkeiten wie für Atomorbitale; insbesondere gilt das Pauli-Prinzip, d. h. auch ein Molekülorbital kann mit maximal zwei Elektronen von entgegengesetztem Spin besetzt sein. Wie bei einem Atom sind auch bei einem Molekül zahlreiche Orbitale unterschiedlicher Energie zu berücksichtigen, die von den Elektronen des Moleküls nach dem Aufbauprinzip besetzt werden. Entsprechend der Bezeichnung von Atomorbitalen mit den Buchstaben *s, p, d,* werden Molekülorbitale mit den griechischen Buchstaben σ, π, δ bezeichnet.

Wenn zwei Wellen mit gleicher Wellenlänge λ, gleicher Amplitude *A* und gleicher Phase überlagert werden, verstärken sie sich (Abb. 9.9a). Die Wellenlänge der resultierenden Welle bleibt gleich, die Amplitude wird verdoppelt auf $A + A = 2A$. Wenn sich die Wellen mit entgegengesetzter Phase überlagern, löschen sie sich gegenseitig aus (Abb. 9.9b) , die resultierende Amplitude ist $A + (-A) = 0$. Die erste Überlagerung ist additiv, die zweite subtraktiv.

Bei der Überlappung von Atomorbitalen überlagern sich deren Wellenfunktionen. Die Molekülorbitale des H_2-Moleküls kann man sich als Ergebnis der Überlagerung der Atomorbitale von zwei Wasserstoff-Atomen vorstellen. Die additive Überlagerung der beiden 1*s*-Orbitale (Addition der Wellenfunktionen)

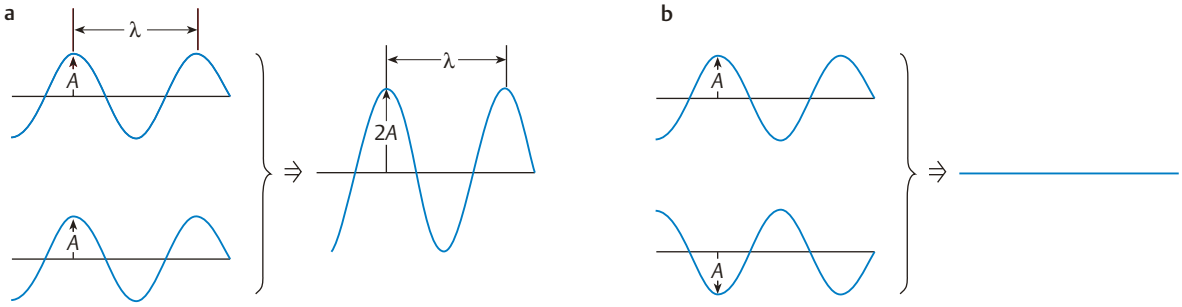


Abb. 9.9 Überlagerung von zwei Wellen.
a Wellen in Phase ergibt Verstärkung,
b Wellen in Gegenphase löschen sich aus.

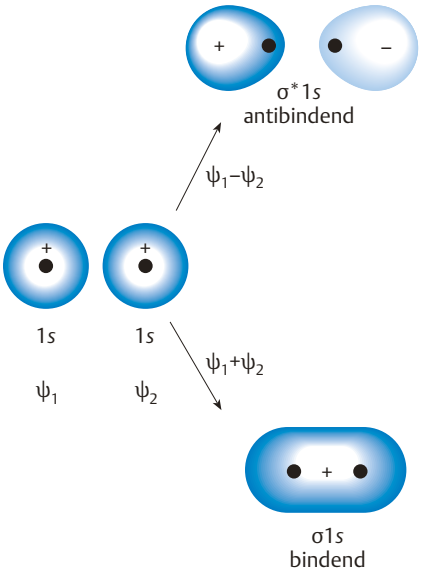


Abb. 9.10 Kombination von zwei 1*s*-Atomorbitalen zu einem σ- und einem σ*-Molekülorbital. Plus und Minus bezeichnen das Vorzeichen der Wellenfunktion im jeweiligen Bereich.

führt zu einer Wellenverstärkung, im Bereich zwischen den Atomkernen resultiert eine erhöhte Elektronenladungsdichte. Die Anziehung der Atomkerne durch diese Ladung hält das Molekül zusammen. Das Molekülorbital nennen wir ein **bindendes Sigma-Orbital** und bezeichnen es mit dem Symbol σ (Abb. 9.10).

Bei der Überlagerung der Atomorbitale zweier Atome muss die Gesamtzahl der Orbitale unverändert bleiben. Die Anzahl der Atomorbitale von beiden Atomen zusammengenommen muss gleich der Anzahl der gebildeten Molekülorbitale sein. Aus den beiden 1*s*-Orbitalen der zwei Wasserstoff-Atome muss sich außer dem bindenden σ-Orbital noch ein zweites Molekülorbital ergeben, und zwar durch subtraktive Überlagerung der Wellenfunktionen. Dabei resultiert im Bereich zwischen den Atomkernen eine geringe Elektronendichte, genau auf halbem Weg zwischen den Atomkernen ist sie Null (Abb. 9.10). Die geringe Ladung zwischen den Kernen wirkt der gegenseitigen Abstoßung der Kerne kaum entgegen. Das Molekülorbital nennen wir ein **antibindendes Sigma-Orbital** und bezeichnen es mit dem Symbol σ*. Die Besetzung eines σ*-Orbitals mit Elektronen wirkt einer Bindung entgegen. Man spricht deshalb auch von einem bindungslockernden Molekülorbital. σ- und σ*-Orbitale sind rotationssymmetrisch bezüglich der Achse durch die Atomkerne.

Ein Energiediagramm zu den relativen Energieniveaus der *s*- und σ-Orbitale ist in Abb. 9.11 gezeigt. Das bindende σ-Orbital liegt energetisch niedriger als die *s*-Orbitale, aus denen es entstanden ist, während das σ*-Orbital um einen etwas größeren Betrag höher liegt. Wenn zwei Atomorbitale zusammengefügt werden, ist die Besetzung des σ-Orbitals mit einer Abgabe von Energie verbunden, während zur Besetzung des σ*-Orbitals Energiezufuhr notwendig ist.

Jedes Orbital eines Atoms wie auch eines Moleküls kann zwei Elektronen von entgegengesetztem Spin aufnehmen. Die beiden Elektronen, die von den Wasserstoff-Atomen eingebracht wurden, besetzen als Elektronenpaar das σ1*s*-Orbital des Wasserstoff-Moleküls, das Molekülorbital mit der niedrigsten Energie. Das σ*1*s*-Orbital bleibt unbesetzt (Abb. 9.12).

Die **Bindungsordnung** ist die Hälfte der Differenz aus der Zahl der bindenden Elektronen minus der Zahl der antibindenden Elektronen. Die Bindungsordnung entspricht der Zahl der Bindungsstriche in den Valenzstrichformeln (Zahl der Bindungen). Für das H_2-Molekül ergibt sich eine Bindungsordnung von 1 (Einfachbindung). Bei der Kombination von zwei Helium-Atomen muss die Gesamtzahl von vier Elektronen auf die beiden Molekülorbitale verteilt werden; sowohl das σ1*s*- wie auch das σ1*s**-Orbital muss besetzt werden. Die bindungslockernde Wirkung der antibindenden Elektronen hebt die Wirkung der bindenden Elektronen auf. Die Bindungsordnung beträgt null. Ein Helium-Molekül He_2 existiert nicht.

Unter geeigneten Bedingungen kann sowohl ein H_2^+- wie auch ein He_2^+-Ion existieren. Das Wasserstoff-Molekülkation besteht aus zwei Protonen und einem einzelnen Elektron im σ1*s*-Orbital; seine Bindungsordnung ist $\frac{1}{2}(1-0)=\frac{1}{2}$. Das Helium-Molekülkation besteht aus zwei Helium-Atomkernen und drei Elektronen; ein Elektronenpaar nimmt das σ1*s*-Orbital ein, ein einzelnes Elektron das σ*1*s*-Orbital und die Bindungsordnung beträgt $\frac{1}{2}(2-1)=\frac{1}{2}$ (Abb. 9.12).

Durch Überlagerung von zwei 2*s*-Orbitalen wird ein σ- und ein σ*-Orbital erhalten, analog wie bei den 1*s*-Orbitalen. Molekülorbitale, die sich von *p*-Atomorbitalen ableiten, sind etwas komplizierter. Die drei 2*p*-Orbitale eines Atoms sind entlang der *x*-, *y*- und *z*-Koordinate ausgerichtet. Zwei Atome, die sich entlang der *x*-Achse einander nähern, treffen mit ihren p_x-Orbitalen „Kopf-an-Kopf" aufeinander und ergeben ein bindendes σ2*p*- und ein antibindendes σ*2*p*-Molekülorbital (Abb. 9.13a). Diese Molekülorbitale sind rotationssymmetrisch um die internukleare Verbindungslinie und werden ebenfalls als Sigma-Orbitale bezeichnet.

Definition

Bindungsordnung =
$\frac{1}{2}$[(Zahl der bindenden e^-)
– (Zahl der antibindenden e^-)]

Bindungsordnung im $H_2 = \frac{1}{2}(2-0) = 1$

Bindungsordnung im $He_2 = \frac{1}{2}(2-2) = 0$

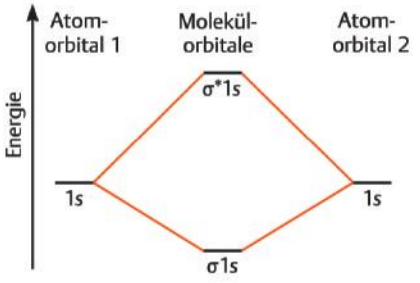


Abb. 9.11 Energieniveau-Diagramm für die Bildung eines σ- und σ*-Orbitals aus den 1*s*-Orbitalen zweier Atome.

Die p_z-Orbitale der beiden Atome kommen parallel ausgerichtet aufeinander zu und ergeben ein **bindendes Pi-Molekülorbital** (Symbol π) und ein **antibindendes Pi-Molekülorbital** (Symbol π*). π-Orbitale sind nicht rotationssymmetrisch um die Verbindungslinie zwischen den Atomkernen. Sie weisen eine Knotenebene auf, die durch die Atomkerne verläuft. Die Ladungsdichte des π-Orbitals befindet sich in zwei Bereichen oberhalb und unterhalb der Knotenebene (Abb. 9.13b). Trotz dieser Verteilung der Elektronenladung zwischen den Atomkernen bewirkt das π-Orbital einen Zusammenhalt der Atome. Beim π*-Orbital ist nur eine geringe Ladungsdichte zwischen den Atomkernen vorhanden (Abb. 9.13b). Elektronen eines π*-Orbitals bewirken keine Bindung, sondern eine Abstoßung zwischen den Atomen.

Die p_y-Orbitale, die in Abb. 9.13 nicht abgebildet sind, nähern einander ebenfalls längsseitig und ergeben ein weiteres π- und π*-Orbital. Deren Knotenebene steht senkrecht zur Knotenebene des π2p_z-Orbitals. Die beiden π2*p*-Orbitale sind entartet, d. h. energiegleich, ebenso sind die beiden π*2*p*-Orbitale entartet. Aus den insgesamt sechs 2*p*-Orbitalen der beiden Atome werden zusammen sechs Molekülorbitale erhalten – ein σ2*p*, ein σ*2*p*, zwei π2*p* und zwei π*2*p*. Zusammen mit den beiden Molekülorbitalen aus den 2*s*-Atomorbitalen sind das im Ganzen acht Molekülorbitale aus den Atomorbitalen der Hauptquantenzahl $n = 2$ der beiden Atome.

Die sukzessive Besetzung der Molekülorbitale nach dem Aufbauprinzip sei am Beispiel der zweiatomigen Moleküle N_2, O_2 und F_2 geschildert. Die Energie eines Molekülorbitals hängt von den Energien der beteiligten Atomorbitale und von Art und Ausmaß ihrer Überlappung ab. Da 2*s*-Orbitale energieärmer sind

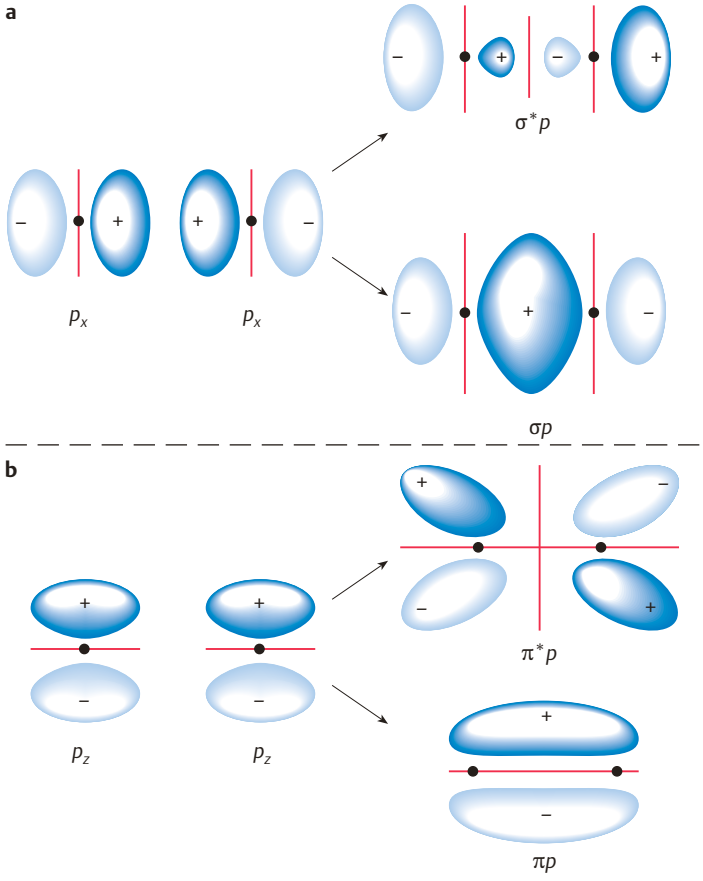


Abb. 9.13 Kombination von *p*-Atomorbitalen zu Molekülorbitalen. Die Lage der Knotenebenen ist rot markiert.

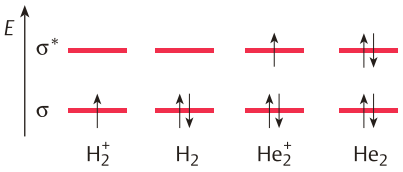


Abb. 9.12 Die Besetzung der Molekülorbitale bei H_2^+, H_2, He_2^+ und He_2.

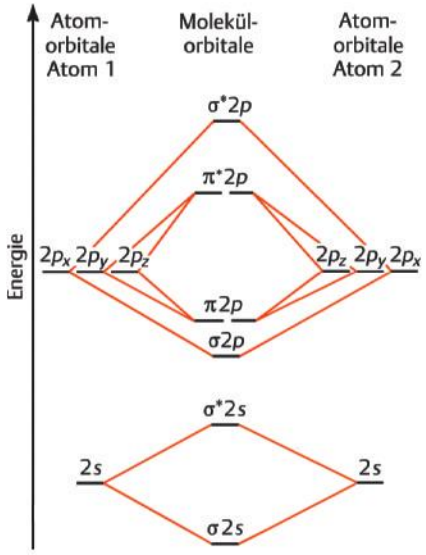


Abb. 9.14 Entstehung der Abfolge der Energieniveaus für zweiatomige Moleküle aus den Atomorbitalen.

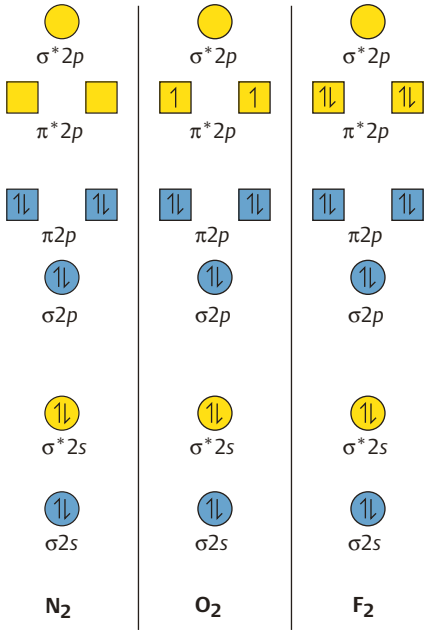


Abb. 9.15 Energieniveau-Diagramm der Molekülorbitale für N_2, O_2 und F_2. Die Pfeile symbolisieren Elektronen und deren Spin. Bindende Orbitale sind blau, antibindende gelb markiert (vereinfacht, siehe Text).

als 2*p*-Orbitale, sind auch die von den 2*s*-Orbitalen abgeleiteten Molekülorbitale energieärmer als die aus den 2*p*-Orbitalen abgeleiteten Molekülorbitale (Abb. 9.14). Die Überlappung der $2p_x$-Orbitale, welche das σ2*p*-Orbital ergeben, ist größer als die der $2p_y$- und $2p_z$-Orbitale, aus denen sich die π2*p*-Orbitale ergeben. Das σ2*p*-Orbital liegt deshalb energetisch niedriger als die beiden entarteten π2*p*-Orbitale. Die Energie der antibindenden Molekülorbitale liegt jeweils etwa so weit (oder ein bisschen mehr) über der Energie der zugehörigen Atomorbitale, wie die der bindenden Orbitale darunter liegt.

Ein Stickstoff-Atom hat fünf Valenzelektronen, ein N_2-Molekül zehn. Beginnend beim Molekülorbital mit der niedrigsten Energie, dem σ2*s*-Orbital, besetzen diese zehn Elektronen die Molekülorbitale des N_2-Moleküls. Wie in Abb. 9.15 erkennbar, werden dazu alle Orbitale außer π*2*p* und σ*2*p* beansprucht. Die bindende Wirkung des Elektronenpaars im σ2*s*-Orbital wird durch die antibindende Wirkung des Elektronenpaars im σ*2*s*-Orbital aufgehoben. Die Elektronenpaare in den Orbitalen σ2*p* und π2*p* wirken bindend. Insgesamt ist die Bindungsordnung $\frac{1}{2}(8-2)=3$.

Bei O_2 sind zwei zusätzliche Elektronen unterzubringen. Sie besetzen gemäß der Hund-Regel die beiden entarteten Orbitale π*2*p* mit je einem Elektron (Abb. 9.15). Das O_2-Molekül hat somit zwei ungepaarte Elektronen. Hieraus erwartet man für O_2 paramagnetisches Verhalten, das auch experimentell bestätigt wird. Die Bindungsordnung beträgt $\frac{1}{2}(8-4)=2$. Die Lewis-Formel ⟨O=O⟩ gibt zwar die Bindungsordnung richtig wieder, zeigt aber keine ungepaarten Elektronen. Treffender und im Einklang mit dem Paramagnetismus wäre die Formel ⟨O÷O⟩, das ist aber eine völlig unübliche Formulierung. Im F_2-Molekül werden alle Orbitale außer σ*2*p* doppelt besetzt; die Bindungsordnung beträgt 1. In einem Ne_2-Molekül müsste auch das σ*2*p*-Orbital besetzt werden und die Bindungsordnung wäre null; Ne_2 ist nicht existenzfähig.

Besonders bei Verbindungen von Elementen der zweiten Periode kann die Mischung von *s*- und *p*-Wellenfunktionen noch einen zusätzlichen Energiegewinn bringen. Dies gilt auch für das N_2-Molekül (*sp*-Hybridisierung), weshalb das Diagramm für N_2 in Abb. 9.15 noch ein wenig zu modifizieren wäre: σ2*p* rutscht dadurch etwas hinauf, π2*p* etwas herunter, und ihre Abfolge wird vertauscht. In Abb. 9.15 wurde auf die Wiedergabe dieser Feinheit verzichtet, zumal sie im Ergebnis keine wesentliche Änderung bringt.

Tab. 9.3 gibt eine Zusammenstellung der betrachteten homonuklearen (aus gleichen Atomen bestehenden) Moleküle. Die Bindungsordnung spiegelt sich in der Bindungsenergie und der Bindungslänge wider. Je stärker eine Bindung, desto kürzer ist sie.

Molekülorbital-Diagramme können auch für zweiatomige Ionen aufgestellt werden. Die Diagramme für die *Kationen* N_2^+ und O_2^+ erhält man aus den Diagrammen der Moleküle N_2 bzw. O_2 durch *Wegnahme* eines Elektrons aus dem höchsten besetzten Orbital. Diagramme für die *Anionen* O_2^- (Hyperoxid) und O_2^{2-} (Peroxid) erhält man durch *Zusatz* von einem bzw. zwei Elektronen.

Tab. 9.3 Eigenschaften einiger zweiatomiger Moleküle der Elemente der 2. Periode.

Molekül	Anzahl der Elektronen in den Molekülorbitalen						Bindungsordnung	Bindungslänge / pm	Bindungsenergie / kJ · mol^{-1}	Anzahl ungepaarte Elektronen
	σ2*s*	σ*2*s*	σ2*p*	π2*p*	π*2*p*	σ*2*p*				
N_2	2	2	2	4			3	110	941	0
O_2	2	2	2	4	2		2	121	494	2
F_2	2	2	2	4	4		1	142	155	0
Ne_2[a]	2	2	2	4	4	2	0	–	–	0

[a] Existiert nicht

Die gleiche Art von Molekülorbitalen beschreiben die Bindungen in Molekülen wie CO und NO. CO ist isoelektronisch mit N_2 (zehn Valenzelektronen), das Energieniveau-Diagramm für beide ist ähnlich. Demnach beträgt die Bindungsordnung für CO drei. Dissoziationsenergie und Bindungslänge beider Moleküle sind annähernd gleich.

Das Molekül des Stickstoffmonoxids, NO, verfügt über eine ungerade Zahl von Valenzelektronen, nämlich 11. Ein Energieniveau-Diagramm für die Molekülorbitale des Stickstoffmonoxids ist in Abb. 9.16 gezeigt. Mit acht bindenden und drei antibindenden Elektronen ergibt sich eine Bindungsordnung von $\frac{1}{2}(8-3)=2\frac{1}{2}$. Eine dazu passende Lewis-Formel ist nicht formulierbar. Wegen des einen ungepaarten Elektrons im Molekül ist NO paramagnetisch.

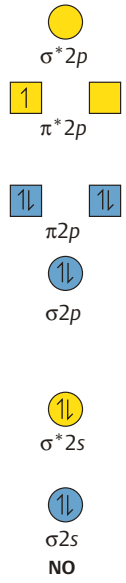


Abb. 9.16 Energieniveau-Diagramm der Molekülorbitale für O_2^+ und qualitativ für NO. Im NO-Molekül sind wegen des Elektronegativitätsunterschieds von N und O die Lagen der Molekülorbitale zueinander verschoben.

9.5 Molekülorbitale in mehratomigen Molekülen

Die Bindungsverhältnisse in mehratomigen Molekülen lassen sich mit Hilfe von Molekülorbitalen beschreiben. Die Zahl der Molekülorbitale ist dabei immer genauso groß wie die Zahl der Atomorbitale der beteiligten Atome. Die Molekülorbitale umfassen das Gesamtmolekül. In vielen Fällen ist es jedoch erlaubt und zweckmäßiger, Molekülorbitale so zu behandeln, als seien sie zwischen je zwei Atomen lokalisiert.

Beim Ethan kann man von sp^3-Hybridorbitalen bei jedem der C-Atome ausgehen, die σ-Bindungen mit den drei H-Atomen und dem anderen C-Atom bilden. Die Bindungswinkel entsprechen dem Tetraederwinkel von 109,47°. Da eine σ-Bindung rotationssymmetrisch zur Verbindungslinie zwischen den Atomkernen ist, können die beiden CH_3-Gruppen gegenseitig verdreht werden (Abb. 9.17).

Moleküle mit Mehrfachbindungen haben ein Molekülgerüst, das von σ-Bindungen (Einfachbindungen) zusammengehalten wird. Das σ-Bindungsgerüst des Ethens ist planar mit Bindungswinkeln nahe bei 120° (im Einklang mit den Voraussagen der VSEPR-Theorie). Diese Struktur ist mit sp^2-Hybridorbitalen an jedem C-Atom vereinbar. Das bei der Hybridisierung nicht verwendete *p*-Orbital jedes C-Atoms steht senkrecht zur Molekülebene (Abb. 9.18a). Die beiden *p*-Orbitale überlappen und bilden ein π-Orbital. Die Ladungsdichte des π-Orbitals befindet sich ober- und unterhalb der Molekülebene. Eine gegenseitige Verdrehung der beiden CH_2-Gruppen um die C—C-Achse ist nicht möglich ohne die π-Bindung aufzubrechen.

Das Gerüst der σ-Bindungen im Ethin ist linear (wie von der VSEPR-Theorie vorausgesagt). Für jedes C-Atom kann man *sp*-Hybridorbitale zur Bildung der σ-Bindungen annehmen. Die beiden an der Hybridisierung nicht beteiligten *p*-Orbitale an jedem C-Atom überlappen unter Bildung von zwei π-Bindungen (Abb. 9.18b).

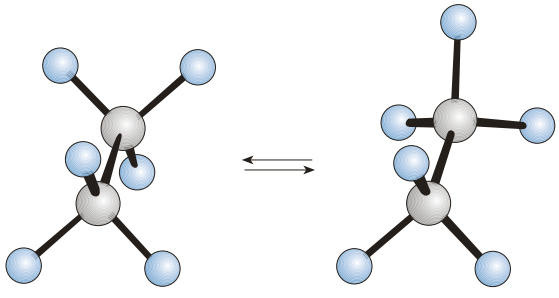


Abb. 9.17 Drehung um die C—C-Bindung im Ethan-Molekül ($H_3C—CH_3$).

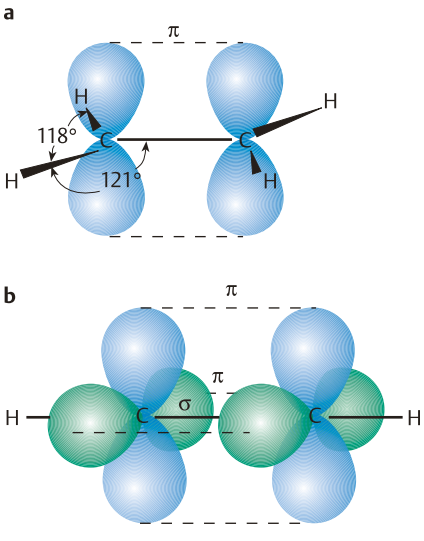


Abb. 9.18 Ausbildung von Mehrfachbindungen.
a Struktur des Ethen-Moleküls.
b Ausbildung der π-Bindungen im Ethin-Molekül. Die σ-Bindungen sind durch Striche symbolisiert.

9.6 Delokalisierte Bindungen

Beim Ethen und Ethin sind die Mehrfachbindungen zwischen den beiden C-Atomen lokalisiert. In manchen Molekülen und Ionen muss man eine **Mehrzentrenbindung,** auch **delokalisierte Bindung** genannt, annehmen. Dies gilt in den Fällen, die nach dem Valenzbindungsmodell durch mesomere Grenzformeln zu formulieren sind.

Ein Beispiel für eine delokalisierte π-Bindung finden wir beim Nitrit-Ion (NO_2^-, Abb. 9.19). Für das N-Atom nehmen wir sp^2-Hybridorbitale an, mit welchen zwei σ-Bindungen zu den O-Atomen gebildet werden. Das dritte sp^2-Orbital wird mit dem einsamen Elektronenpaar besetzt. Das zur Hybridisierung nicht mit herangezogene *p*-Orbital ist senkrecht zur Molekülebene ausgerichtet und überlappt mit parallel dazu ausgerichteten *p*-Orbitalen der O-Atome. Wenn wir uns eine Überlappung mit dem *p*-Orbital von jeweils nur einem der O-Atome vorstellen, so entspricht das dem Bild einer Grenzformel. Das *p*-Orbital des N-Atoms kann jedoch mit den *p*-Orbitalen beider O-Atome überlappen. Wir erhalten so ein π-Bindungssystem, das sich über alle drei Atome erstreckt.

Wenn sich die Orbitale mehrerer in einer Reihe angeordneter Atome überlagern, so verhalten sich die entstehenden Molekülorbitale ähnlich wie stehende Wellen auf einer Saite. Aus drei Atomorbitalen entstehen drei Molekülorbitale. Beim ersten Molekülorbital überlagern sich die Wellenfunktionen aller Atome in Phase, und es ergibt sich eine bindende Wechselwirkung (π_1 in Abb. 9.19**;** da ein *p*-Orbital aus zwei Hälften mit entgegengesetztem Vorzeichen besteht, haben auch die Molekülorbitale oberhalb und unterhalb der Molekülebene entgegengesetzte Vorzeichen). Die Wellenfunktion von π_2 hat eine Knotenfläche senkrecht zur Molekülebene und durch das mittlere Atom, und das Resultat ist nichtbindend, also weder bindend noch lockernd. Beim dritten Molekülorbital (π_3^*) sind die Beiträge benachbarter Atome in Gegenphase; zwischen je zwei Atomen gibt es eine Knotenfläche und das Orbital ist antibindend.

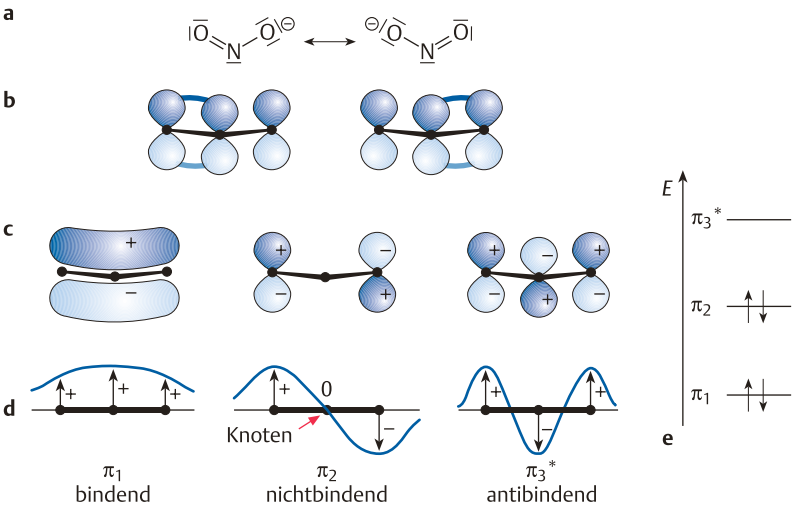


Abb. 9.19 Das delokalisierte π-Bindungssystem im Nitrit-Ion.
a Mesomere Grenzformeln.
b Die drei *p*-Orbitale und ihre Beziehung zu den Grenzformeln.
c Die drei Molekülorbitale mit den Vorzeichen der Wellenfunktionen (dunkelblau +, hellblau –).
d Drei stehende Wellen, die zeigen, mit welchen Vorzeichen der Wellenfunktionen die Atomorbitale in die Molekülorbitale eingehen.
e Energieniveau-Diagramm für die drei Molekülorbitale.

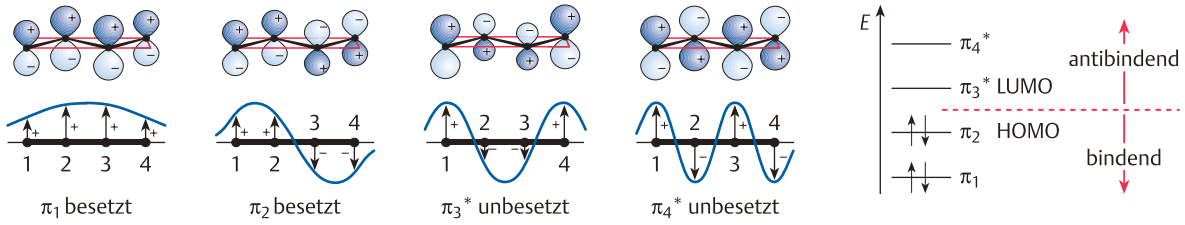


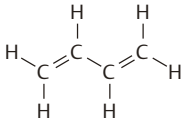
Abb. 9.20 Das delokalisierte π-Bindungssystem im Butadien-Molekül. Obere Reihe: Die vier *p*-Orbitale der C-Atome mit den Vorzeichen der Wellenfunktionen, wie sie durch Addition in die Molekülorbitale eingehen. **Untere Reihe:** Stehende Wellen, aus denen diese Vorzeichen ersichtlich sind. Die Größe der *p*-Orbitale in der oberen Reihe symbolisiert die unterschiedlich großen Amplituden (Beiträge), mit denen die Atomorbitale an dem jeweiligen Molekülorbital beteiligt sind. **Rechts:** Energieniveau-Diagramm.

Bindend sind immer solche Wechselwirkungen, bei denen sich die Wellenfunktionen der Atome mit gleichen Vorzeichen überlappen; antibindend sind sie, wenn die Vorzeichen entgegengesetzt sind.

Die Überlappung von Atomorbitalen mit gleichem Vorzeichen der Wellenfunktionen ergibt bindende, mit entgegengesetztem Vorzeichen antibindende Wechselwirkungen.

Da im Nitrit-Ion zwei Elektronenpaare in den drei π-Orbitalen untergebracht werden müssen, werden π_1 und π_2 besetzt. π_2 hat keinen Einfluss auf die Bindungsstärke. Es ergibt sich eine bindende Wechselwirkung über drei Atome, im Mittel also eine halbe π-Bindung pro Atompaar. Das Elektronenpaar in π_2 entspricht in den mesomeren Grenzformeln dem einsamen Elektronenpaar, das einmal rechts, einmal links steht.

Wenn die *p*-Orbitale in einer Reihe von vier Atomen miteinander in Wechselwirkung treten, ist die Situation ähnlich. Es ergeben sich die vier π-Molekülorbitale, die in Abb. 9.20 für das Butadien-Molekül gezeigt sind. Für die C-Atome wird sp^2-Hybridisierung angenommen, und alle Atome liegen in einer Ebene. Von den π-Orbitalen ist π_1 über alle Atome bindend. π_2 ist bindend zwischen den Atomen 1 und 2 und zwischen den Atomen 3 und 4, aber antibindend zwischen 2 und 3. Nur π_1 und π_2 werden besetzt, so dass sich zwischen den Atomen 2 und 3 bindende und antibindende Wirkung gegenseitig aufheben. Zwischen den Atompaaren 1, 2 sowie 3, 4 ergeben sich bindende Wechselwirkungen, die sich auf eine Bindungsordnung von je 1 summieren (4 bindende Elektronen auf zwei Bindungen). In diesem Falle werden die Bindungsverhältnisse durch die Valenzstrichformel richtig wiedergegeben. Bei den Orbitalen π_3^* und π_4^* überwiegen die antibindenden Komponenten, sie bleiben jedoch unbesetzt.

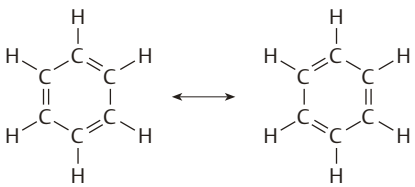

Butadien

Das energetisch höchste besetzte Molekülorbital wird als HOMO bezeichnet (highest occupied molecular orbital; π_2 in Abb. 9.20). Das tiefstliegende unbesetzte Molekülorbital ist das LUMO (lowest unoccupied molecular orbital; π_3^* in Abb. 9.20). Zusammen sind sie die *Grenzorbitale*, die bei chemischen Reaktionen von besonderer Bedeutung sind (vgl. Abschnitt 31.6, S. 506), und die für die Farbe der Verbindungen verantwortlich sind (Abschnitt 34.5, S. 569).

HOMO = höchstes besetztes Molekülorbital
LUMO = niedrigstes unbesetztes Molekülorbital

deutsch	**englisch**
Grenzorbital	frontier orbital

Die delokalisierten π-Bindungen in einer zu einem **planaren Ring** geschlossen Kette ergeben sich in gleicher Art. Dabei müssen die stehenden Wellen in sich geschlossen sein. Als Besonderheit treten entartete (d. h. energiegleiche) Molekülorbitale auf. Dies sei am Beispiel des Benzols, C_6H_6, erläutert.


Benzol (Benzen)

Das Ringgerüst besteht aus σ-Bindungen mit sp^2-Hybridorbitalen. Aus den sechs senkrecht dazu ausgerichteten *p*-Orbitalen der C-Atome ergeben sich sechs π-Molekülorbitale. Sie unterscheiden sich in der Zahl und Orientierung der Knotenflächen, die senkrecht zur Molekülebene vorhanden sind.

Die in Abb. 9.21 mit π_1 bezeichnete Wellenfunktion hat keine Knotenflächen senkrecht zur Molekülebene; alle sechs *p*-Orbitale überlappen sich mit gleichen Vorzeichen ihrer Wellenfunktionen. Das Molekülorbital ist bindend über den ganzen Ring.

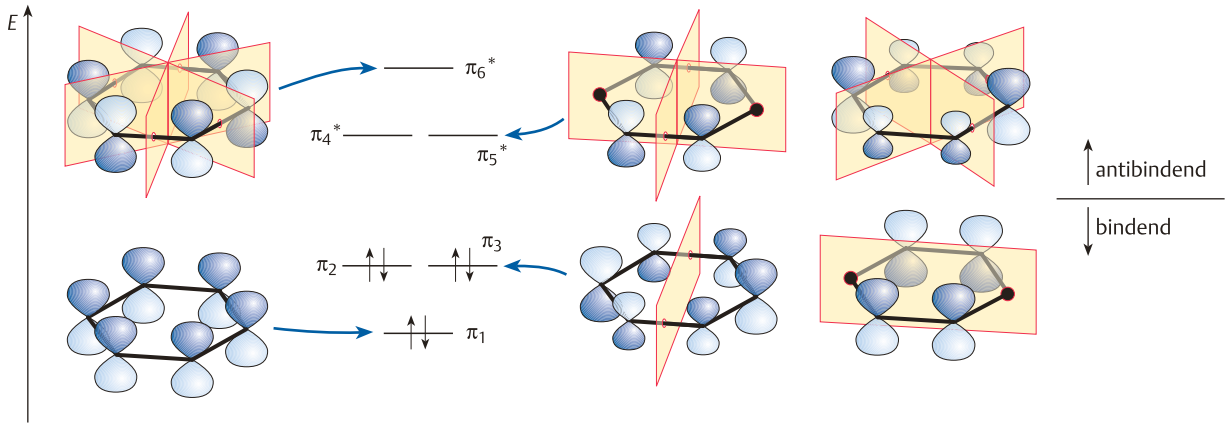
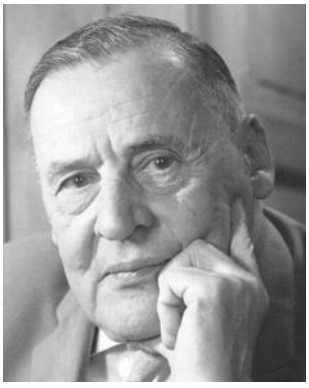


Abb. 9.21 Die Überlagerung der sechs *p*-Orbitale zu den sechs π-Wellenfunktionen Im Benzol-Molekül. Die Größe der *p*-Orbitale symbolisiert deren Beiträge zum jeweiligen π-Orbital. Positive Vorzeichen dunkel-, negative hellblau.

π_2 und π_3 haben je eine Knotenfläche senkrecht zur Molekülebene; die Vorzeichen der Wellenfunktionen sind auf den beiden Seiten einer Knotenfläche entgegengesetzt. Das ergibt sowohl bindende wie auch antibindende Wechselwirkungen, wobei die bindenden überwiegen. Bei π_3 verläuft die Knotenfläche durch zwei der Atome, womit diese gar nicht zum Molekülorbital beitragen. Obwohl sie verschieden aussehen, sind π_2 und π_3 miteinander entartet. Durch Überlagerung von π_2 und π_3 kann man weitere Wellenfunktionen berechnen, mit anders orientierten Knotenflächen (z. B. Knotenfläche durch zwei andere gegenüberliegende Atome als bei π_3 in Abb. 9.21). Solche Wellenfunktionen sind linear abhängig von π_2 und π_3 und erfassen keine neuen Zustände. Zusammengenommen wirken π_2 und π_3 gleichmäßig bindend über den ganzen Ring. Alle C—C-Bindungen sind exakt gleich lang.

Die Wellenfunktionen π_4^* und π_5^* sind ebenfalls entartet. Sie haben je zwei Knotenflächen senkrecht zur Molekülebene. Bei ihnen überwiegen die antibindenden Beiträge. Bei π_6^* sind nur noch antibindende Wechselwirkungen zwischen benachbarten Atomen vorhanden, es ist insgesamt stark antibindend. π_4^*, π_5^* und π_6^* bleiben unbesetzt.

Bei planaren Ringmolekülen anderer Größen ergeben sich gleichartige Verhältnisse. Die energetische Abfolge der Molekülorbitale lässt sich einfach in der Art abschätzen, die in Abb. 9.22 gezeigt ist und die auf A. A. Frost und B. Musulin (1953) zurückgeht. Man zeichnet dazu das Molekül mit einer Ecke nach unten weisend in einen Kreis. Die relative Lage der π-Molekülorbitale ergibt sich aus der Höhe der Eckpunkte im Kreis. Man erkennt: Im Dreier- und Viererring ist nur ein π-Orbital bindend, im Fünfer- und Sechserring sind es drei. Im Einklang damit sind die Moleküle immer dann besonders stabil, wenn die Zahl der π-Elektronen $4n + 2$ ist (n = ganze Zahl). Das gilt ganz besonders für Benzol (6 π-Elektronen). Solchermaßen stabile Bindungsverhältnisse werden **aromatisch** genannt (das hat nichts mit dem Geruch oder Aroma dieser Moleküle zu tun). Die $4n+2$-Regel wird nach ihrem Entdecker auch **Hückel-Regel** genannt.



Gesellschaft Deutscher Chemiker

Erich Hückel
* 1896 Berlin
† 1980 Marburg

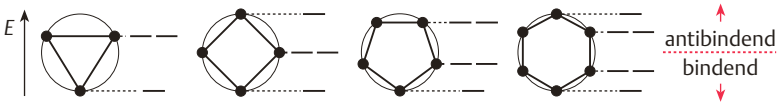


Abb. 9.22 Frost-Musulin-Diagramme zur Abschätzung der relativen Anordnung der Energieniveaus der delokalisierten π-Orbitale in ringförmigen, planaren Molekülen.

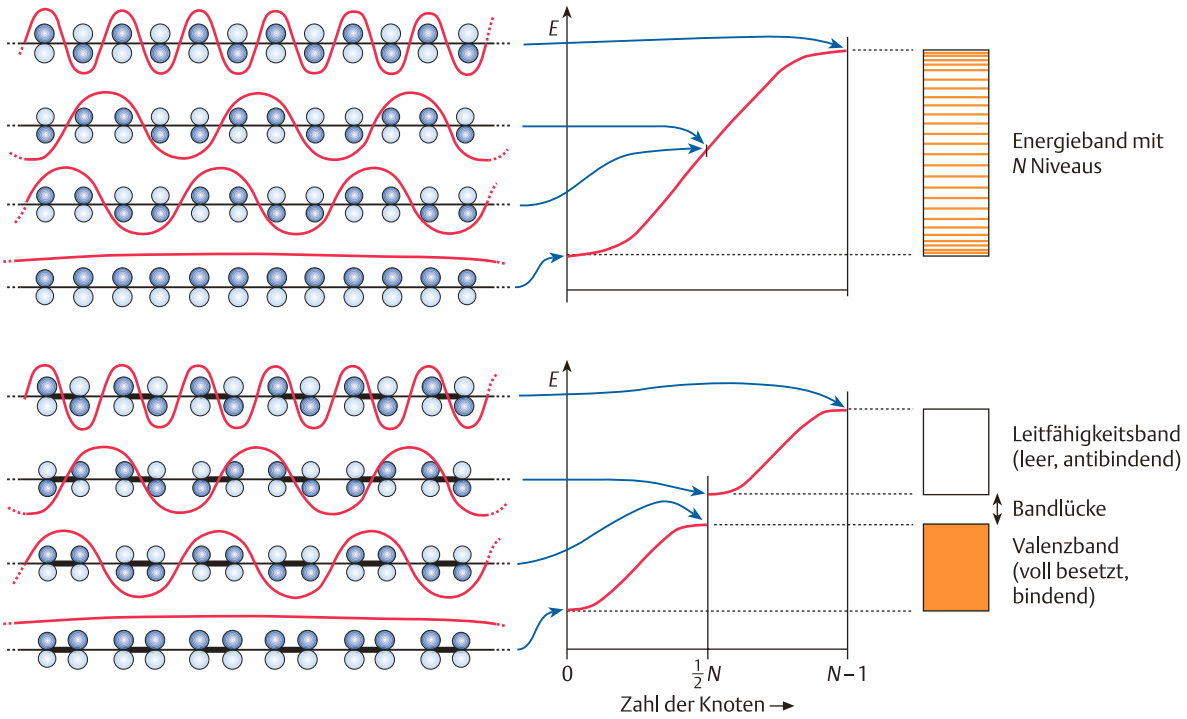
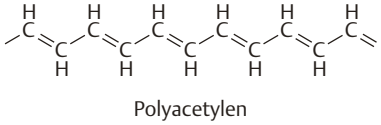


Abb. 9.23 Delokalisierte π-Orbitale in einer Kette aus einer großen Zahl *N* von Atomen. Obere Bildhälfte: Äquidistante Atome in der Kette. **Untere Bildhälfte**: Abwechselnd kurze und lange Abstände. **Links**: Ausschnitt aus der Kette mit den *p*-Orbitalen der Atome; Vorzeichen ihrer Wellenfunktion plus dunkelblau, minus hellblau. Es sind je vier der *N* Wellenfunktionen eingezeichnet, von unten nach oben mit 0, $N/2-1$, $N/2$ und $N-1$ Knoten. **Mitte**: Orbitalenergie in Abhängigkeit der Zahl der Schwingungsknoten. **Rechts**: Skizzen der Energieniveaus in den Bändern.

Wenn in einer **langen Kette** die *p*-Orbitale aus einer großen Zahl *N* von Atomen in Wechselwirkung treten, gilt für die delokalisierten π-Orbitale im Prinzip dasselbe wie im Butadien. Es gibt dann *N* Wellenfunktionen (Abb. 9.23 obere Hälfte), deren Energie mit der Zahl der Schwingungsknoten zunimmt. Die *N* Energieniveaus liegen sehr dicht beieinander, und der Energiebereich, in dem die Niveaus liegen, wird ein (**Energie-**)**Band** genannt.

Polyacetylen, $(CH)_n$, ist ein Beispiel, auf das dieses Modell anwendbar ist. Wenn, wie im Polyacetylen, die Hälfte der Niveaus besetzt ist, kommt noch eine Besonderheit hinzu. Es ergibt sich dann ein zusätzlicher Energiegewinn, wenn die Abstände zwischen benachbarten Atomen abwechselnd kürzer und länger sind. Als Konsequenz spaltet sich das Band in zwei Bänder auf, in ein tiefer liegendes, vollständig besetztes **Valenzband** und ein höher liegendes, unbesetztes Band (**Leitfähigkeitsband**); zwischen beiden verbleibt eine verbotene Energiezone (Bandlücke). Dadurch werden im Valenzband bindende Wechselwirkungen zwischen benachbarten Atomen stärker (gleiches Vorzeichen der Wellenfunktion der benachbarten Atome) und antibindende schwächer (Abb. 9.23, untere Bildhälfte). Im Leitfähigkeitsband werden dagegen die antibindenden Wechselwirkungen stärker; das hat aber keinen Einfluss, solange das Band unbesetzt ist. Diese Erscheinung wird **Peierls-Verzerrung** genannt. Die abwechselnd kurzen und langen Bindungen passen zur Valenzstrichformel mit abwechselnden Einfach- und Doppelbindungen (konjugierte Doppelbindungen). Die theoretischen Zusammenhänge in Bindungssystemen dieser Art wurden von Roald Hoffmann eingehend untersucht.

Die Bandlücke ist dafür verantwortlich, dass das Material elektrisch halbleitend ist. Dies, und die Herkunft der Bezeichnung Leitfähigkeitsband wird in Abschnitt 9.9 (S. 146) erläutert. Durch partielle Oxidation von Polyacetylen



Polyacetylen

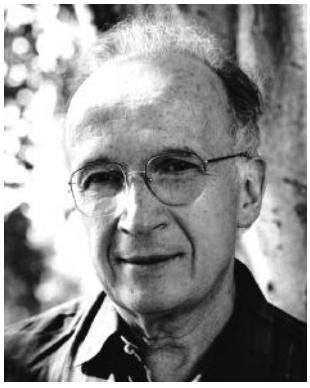


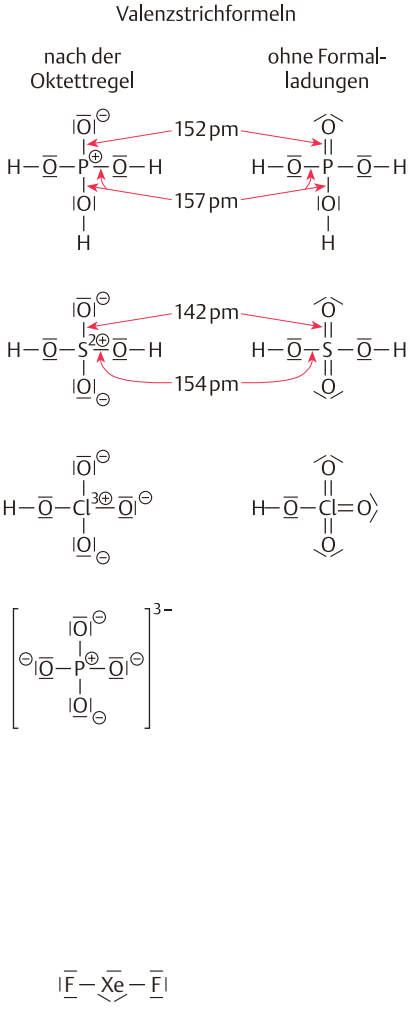
Foto: Clemens Loew

Roald Hoffmann
* 1937 Złczów/Ostpolen

werden Elektronen aus dem vollbesetzten Leitfähigkeitsband entfernt. Damit ist die Anregungsenergie für ein Elektron aus einem der oberen Niveaus im Leitfähigkeitsband in ein nur knapp darüber liegendes, jetzt freies Niveau sehr gering. Zur Anregung genügt die thermische Energie. Durch den leichten Platzwechsel zwischen den Orbitalen werden die Elektronen sehr beweglich. Das Material ist nun ein guter elektrischer Leiter (s. auch S. 550).

9.7 Stark polare kovalente Bindungen

Im Einklang mit der Oktettregel schreiben wir die Valenzstrichformel für Phosphorsäure (H_3PO_4) mit vier Einfachbindungen am Phosphor-Atom. Dabei ergibt sich eine positive Formalladung am P-Atom und eine negative an einem O-Atom. Wie in Abschnitt 8.4 (S. 121) ausgeführt, sagen Formalladungen zunächst nichts über die tatsächliche Verteilung der elektrischen Ladung im Molekül aus. Wenn jedoch die Formalladungen zu den Elektronegativitäten passen, negative Formalladungen also jeweils beim elektronegativeren Partner-Atom stehen, dann geben sie die Ladungsverteilung ungefähr richtig wieder. Im H_3PO_4-Molekül haben wir demnach eine kovalente Bindung, der eine elektrostatische Anziehung zwischen P- und O-Atom überlagert ist. Infolgedessen wird diese Bindung gestärkt und sie ist mit 152 pm kürzer als die übrigen P—O-Bindungen (157 pm). Bis zum Ende des 20. Jahrhunderts wurde angenommen, dass die Bindungsverstärkung durch eine π-Bindung zustande kommt, entsprechend der nebenstehenden Formel ohne Formalladungen. Um die dazu notwendige Überschreitung des Elektronen-Oktetts am P-Atom zu erklären, wurde die Mitwirkung von unbesetzten 3*d*-Orbitalen des P-Atoms angenommen. Nach den heute möglichen genaueren Berechnungen der Wellenfunktionen sind die 3*d*-Orbitale jedoch energetisch zu hochliegend und tragen nicht nennenswert zur Bindung bei. Die Schreibweise mit einer P=O-Doppelbindung ist nach wie vor üblich (wir verwenden sie z. B. in Kapitel 34), und sie ist auch nicht völlig falsch. Tatsächlich liegen zwei Bindungen vor, nämlich eine kovalente und eine überlagerte lokale Ionenbindung. Da die Formulierung mit den Formalladungen der Wahrheit näher kommt, ist sie vorzuziehen. Regel Nr. 3 zur Formulierung von mesomeren Grenzformeln auf Seite 124 ist demnach zu ergänzen: *die Oktettregel hat Vorrang vor der Regel der möglichst kleinen Zahl von Formalladungen.*



Ähnlich ist die Situation bei Schwefelsäure (H_2SO_4), Perchlorsäure ($HClO_4$) und vielen anderen Verbindungen von Hauptgruppenelementen. Im Schwefelsäure-Molekül sind die S—O-Bindungen zu den OH-Gruppen 154 pm lang, die beiden polaren Bindungen sind nur 142 pm lang. In diesem Fall entspricht die tatsächliche Verteilung der Ladungen fast genau den Formalladungen. Im Perchlorsäure-Molekül sind die Bindungslängen noch verschiedener, bedingt durch die noch höhere Ladung am Cl-Atom: 1 × 164 pm und 3 × 141 pm. Jeweils vier gleich lange Bindungen findet man im Phosphat-Ion (PO_4^{3-}, 153 pm), Sulfat-Ion (SO_4^{2-}, 147 pm) und Perchlorat-Ion (ClO_4^-, 143 pm).

9.8 Hypervalente Atome

In den Valenzstrichformeln für Moleküle wie PF_5 oder SF_6 muss man mehr als vier kovalente Bindungsstriche an das P- bzw. S-Atom zeichnen. Ähnlich ist es beim XeF_2, bei dem sich zusammen mit den einsamen Elektronenpaaren fünf Valenzelektronenpaare am Xenon-Atom ergeben. Atome mit dieser Art von Oktett-Aufweitung werden **hypervalent** genannt. Bis Ende des 20. Jahrhunderts wurde hier die Beteiligung von *d*-Orbitalen des Zentralatoms angenommen, z. B. sp^3d^2-Hybridisierung für das Schwefel-Atom im SF_6.

Neuerdings wird eine Beschreibung mit Drei-Zentren-Vier-Elektronen-Bindungen bevorzugt (*elektronenreiche Mehrzentrenbindungen*). Dies sei am Beispiel des XeF_2 erläutert. Die Situation hat Ähnlichkeit zu dem delokalisierten π-

Bindungssystem im Nitrit-Ion (Abb. 9.19, S. 140). Jedes der drei Atome trägt mit einem *p*-Orbital zu den Bindungen bei, wobei drei Molekülorbitale entstehen (Abb. 9.24). Anders als im Nitrit-Ion weisen die *p*-Orbitale aufeinander zu. Das Resultat sind jedoch wieder drei Molekülorbitale, ein bindendes, ein nichtbindendes und ein antibindendes. In diesen sind vier Elektronen unterzubringen (ein Paar aus dem besetzten *p*-Orbital des Xe-Atoms und je ein Elektron von jedem der Fluor-Atome). Das bindende und das nichtbindende Orbital wird mit je einem Elektronenpaar besetzt. Da die Besetzung des nichtbindenden Orbitals weder bindungsstärkend noch -lockernd ist, trägt es nicht zur Bindungsordnung bei. Wir erhalten ein bindendes Elektronenpaar für zwei Bindungen zwischen drei Atomen und somit im Mittel eine Bindungsordnung von $\frac{1}{2}$ pro Xe—F-Gruppe.

Die Wellenfunktion des nichtbindenden Orbitals hat eine Knotenfläche durch das Xe-Atom, und die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektronenpaars konzentriert sich auf die Fluor-Atome. Die dadurch bedingte negative Ladung der Fluor-Atome und die entsprechende positive Ladung des Xenon-Atoms ergeben eine zusätzliche Anziehung der Atome. Das 5*s*-Orbital des Xenon-Atoms ist an der Bindung nicht nennenswert beteiligt.

Ähnlich werden die Verhältnisse im SF_6 beschrieben. Es werden drei zueinander senkrechte Dreizentren-Vier-Elektronen-Bindungen wie im XeF_2 angenommen. Zusätzlich ist am Schwefel-Atom die Mitwirkung des 3*s*-Orbitals zu berücksichtigen. Es tritt mit den sechs *p*-Orbitalen der Fluor-Atome in Wechselwirkung, die auf das S-Atom zuweisen. Die Wellenfunktion, die sich ergibt, wenn das Vorzeichen der Wellenfunktion des *s*-Orbitals und die auf das S-Atom zuweisenden Teile der Wellenfunktionen der F-Atome übereinstimmen, ist bindend (Abb. 9.25). Insgesamt erhalten wir vier Elektronenpaare in bindenden Orbitalen und zwei in nichtbindenden. Die S—F-Bindungen sollten nach diesem Modell eine mittlere Bindungsordnung von 0,67 haben. Ein zusätzlicher Zusammenhalt ergibt sich wie bei XeF_2 durch negative Ladungen der Fluor-Atome und eine hohe positive Ladung am Schwefel-Atom.

Hypervalente Wasserstoff-Atome kommen in **Wasserstoff-Brücken** vor, bei denen ein Wasserstoff-Atom an zwei (oder mehr) andere Atome gebunden ist (Abschnitt 11.2, S. 172). In einem Ion wie FHF^- (Hydrogendifluorid) gibt es wiederum drei Molekülorbitale, die mit zwei Elektronenpaaren besetzt sind (Abb. 9.26). Wasserstoff-Brücken sind in der Regel unsymmetrisch, d. h. das H-Atom befindet sich nicht in der Mitte. Wäre das H-Atom in Abb. 9.26 genau in der Mitte, dann wäre das mittlere Molekülorbital nichtbindend; bindende Wirkung zum linken F-Atom und antibindende nach rechts würden sich aufheben (die Knotenfläche verliefe dann genau durch das H-Atom). Ist das H-Atom etwas nach links gerückt (wie gezeichnet), dann ist der bindende Beitrag zum linken F-Atom etwas stärker als der antibindende zum rechten F-Atom, und insgesamt wird das Molekülorbital schwach bindend. Für das untere und das obere Molekülorbital ist es unerheblich, ob sich das H-Atom symmetrisch zwischen den F-Atomen befindet oder nicht; eine Verrückung des H-Atoms nach links bewirkt eine Zunahme an bindender (bzw. antibindender) Wirkung zum linken F-Atom, die durch Abnahme zum rechten F-Atom kompensiert wird. Unsymmetrische Wasserstoff-Brücken werden in Formeln häufig in der Art F—H···|F wiedergegeben. Im zeitlichen Mittel ist die Brücke symmetrisch, da das H-Atom schnell zwischen beiden Positionen hin- und herspringt:

$$[F{-}H\cdots|F]^- \rightleftarrows [F|\cdots H{-}F]^-$$

Ähnliche Dreizentrenbindungen treten in Boranen auf (BHB-Bindungen der Borwasserstoffe, Abschnitt 28.11, S. 440). Dort stehen jedoch nur zwei Elektronen zur Verfügung, so dass nur das bindende Molekülorbital besetzt wird. Damit entfällt auch die Ursache für die asymmetrische Anordnung, das H-Atom befindet sich auf halbem Weg zwischen zwei Bor-Atomen.

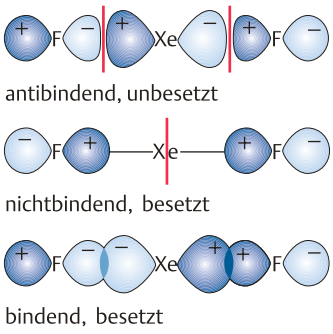


Abb. 9.24 Die Überlappung von drei aufeinander ausgerichteten *p*-Orbitalen im XeF_2-Molekül. Knotenflächen zwischen den Atomen sind rot markiert. Im mittleren, nichtbindenden Molekülorbital hat das *p*-Orbital des Xe-Atoms keinen Beitrag, da es sich auf der Knotenfläche befindet.

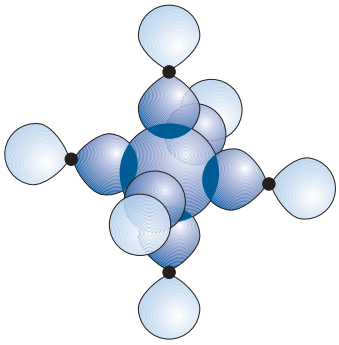


Abb. 9.25 Aus dem 3*s*-Orbital des S-Atoms und je einem *p*-Orbital der F-Atome ergibt sich ein bindendes 7-Zentren-2-Elektronen-Orbital im SF_6-Molekül.

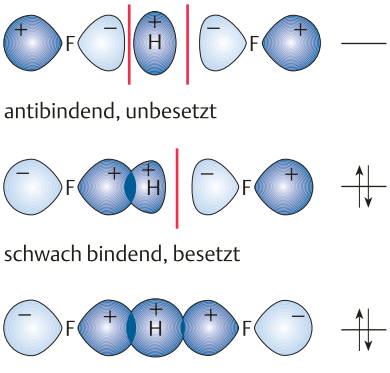


Abb. 9.26 Die drei Molekülorbitale im $[FHF]^-$-Ion. Das H-Atom ist etwas näher am linken F-Atom. Knotenflächen zwischen den Atomen sind rot markiert.

9.9 Die Bindung in Metallen

Metall-Atome haben relativ niedrige Ionisierungsenergien und Elektronegativitäten; sie geben ihre Außenelektronen relativ leicht ab. Im Kristall eines Metalls sind positive Ionen zusammengepackt, während die von den Atomen abgegebenen Elektronen ein **Elektronengas** bilden und sich frei durch den ganzen Kristall bewegen können. Das negativ geladene Elektronengas hält die positiven Ionen zusammen.

Die **Bändertheorie** beschreibt diese Art von Bindung mit Hilfe von Molekülorbitalen, die sich durch den ganzen Kristall ausdehnen. Der Grundgedanke sei am Beispiel des Lithiums erläutert. Im Li_2-Molekül überlappen sich die 2*s*-Orbitale der beiden Atome und zwei Molekülorbitale entstehen, ein bindendes σ2*s*- und ein antibindendes σ*2*s*-Orbital. Im Grundzustand des Li_2-Moleküls ist nur das σ2*s*-Orbital mit zwei Elektronen besetzt; das antibindende Orbital bleibt unbesetzt.

Die 2*s*-Orbitale von zwei getrennten Lithium-Atomen haben die gleiche Energie, sie sind entartet. Beim Zusammenfügen der zwei Atome wird die Entartung aufgehoben, ein Orbital niedrigerer und eines höherer Energie entsteht; das Energieniveau „wird aufgespalten". Beim Zusammenfügen von drei Lithium-Atomen entstehen drei Molekülorbitale, ein energieärmeres (bindend), eines mit unveränderter Energie (nichtbindend) und eines mit höherer Energie (antibindend). Würde man diesem Li_3-Molekül ein Elektron wegnehmen, dann würden die verbleibenden zwei Valenzelektronen das bindende Orbital besetzen; die Bindung im Li_3^+-Ion wäre eine Dreizentren-Zweielektronen-Bindung. In einem Li_4-Molekül kommt es zur Aufspaltung auf vier Energieniveaus. Je mehr Atome zusammengefügt werden, desto mehr getrennte, aber immer dichter beieinanderliegende Energieniveaus entstehen (Abb. 9.27). *Die Gesamtzahl der Molekülorbitale bleibt immer genauso groß wie die Zahl der Atomorbitale, die zu ihrer Entstehung beitragen.* Die Molekülorbitale sind delokalisiert, d. h. sie gehören dem Gesamtverband aller Atome gemeinsam an.

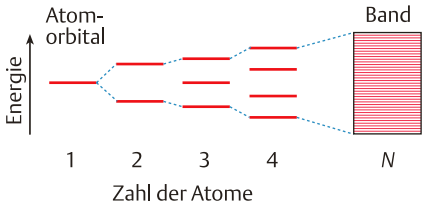


Abb. 9.27 Entstehung eines Bandes durch die Wechselwirkung der 2*s*-Orbitale von Lithium-Atomen.

Selbst in einem kleinen Lithium-Kristall befindet sich eine riesige Anzahl von Atomen, und dementsprechend groß ist die Zahl der delokalisierten Molekülorbitale. Sie sind nicht entartet, d. h. jedes Molekülorbital hat sein eigenes Energieniveau. Wegen der riesigen Anzahl der Energieniveaus liegen diese extrem dicht beieinander. Die Gesamtheit dieser Molekülorbitale nennt man ein Energieband oder kurz ein **Band**. Die Energieniveaus im unteren Teil des Bandes gehören zu Orbitalen mit bindendem Charakter; die im oberen Teil wirken antibindend, wenn sie mit Elektronen besetzt sind.

Am Ende von Abschnitt 9.6 (S. 143) wird am Beispiel des Polyacetylens erläutert, wie sich Atomorbitale zu delokalisierten Molekülorbitalen überlagern und wie ein Band in einer eindimensional ausgedehnten Atomkette zustande kommt. In einem Metall gilt im Prinzip dasselbe, nun jedoch auf drei Dimensionen ausgedehnt, und unter Beteiligung aller Valenzorbitale der Atome. Das Diagramm, in dem die Energie der Molekülorbitale in Abhängigkeit der Zahl der Schwingungsknoten aufgetragen ist (Abb. 9.23 Mitte), wird auf einen Kasten in einem dreidimensionalen Koordinatensystem ausgedehnt. Statt einer Koordinatenrichtung, in der die Zahl der Knoten von null bis *N*–1 läuft, verwendet man drei solcher Richtungen. Zu jedem Punkt in dem Kasten gehört eine Orbitalenergie. Der von dem Kasten umschlossene Bereich wird *Brillouin-Zone* genannt.

Das 2*s*-Elektron in einem Lithium-Atom ist ein Valenzelektron, und das 2*s*-Band des Lithiums (Abb. 9.27) nennt man deshalb auch das **Valenzband.** Da jedes Lithium-Atom ein Valenzelektron in das Band einbringt, ist die Zahl der Elektronen im 2*s*-Band des Lithiums genauso groß wie die Zahl der Molekülorbitale in diesem Band. Auch für die Molekülorbitale in einem Band gilt, wie für jedes Orbital, das Pauli-Prinzip; jedes Orbital kann mit *zwei* Elektronen von entgegengesetztem Spin besetzt werden. Die Zahl der Elektronen, die im 2*s*-

Band des Lithiums untergebracht werden kann, ist demnach doppelt so groß wie die Zahl der vorhandenen Elektronen; das Valenzband ist nur zur Hälfte besetzt. Die Besetzung der bindenden Molekülorbitale in der unteren Hälfte des Bandes ohne Besetzung der antibindenden Orbitale in der oberen Hälfte sorgt für den Zusammenhalt der Lithium-Atome.

Die Energieunterschiede zwischen den Energieniveaus in einem Band sind so gering, dass den Elektronen selbst bei tiefsten Temperaturen genug Energie zur Verfügung steht, um von einem Niveau auf ein anderes zu springen, sofern das zugehörige Orbital nicht schon mit zwei Elektronen besetzt ist. Da ein Molekülorbital den wahrscheinlichen Aufenthaltsort eines Elektrons beschreibt, bedeutet das mühelose Springen von einem Orbital auf ein anderes, dass die Elektronen im Kristall beweglich sind und somit den elektrischen Strom leiten können.

Im Falle des Lithiums ist noch das Band zu berücksichtigen, das sich von den 2*p*-Orbitalen ableitet. Ein einzelnes Lithium-Atom verfügt über drei unbesetzte 2*p*-Orbitale, deren Energieniveau nahe beim 2*s*-Niveau liegt. Im metallischen Lithium überschneidet sich das 2*p*-Band mit dem 2*s*-Band (Abb. 9.28). Elektronen aus dem 2*s*-Band können sich deshalb auch durch das unbesetzte 2*p*-Band bewegen.

Wenn sich die Bänder nicht überschneiden würden, könnte Beryllium keinen elektrischen Strom leiten. Die Elektronenkonfiguration des Berylliums ist $1s^2 2s^2$ und infolgedessen ist das 2*s*-Band (das Valenzband) des Berylliums voll besetzt. Weil sich das 2*s*-Band mit dem unbesetzten 2*p*-Band überschneidet, können Elektronen in das letztere überwechseln und den elektrischen Strom leiten. Das 2*p*-Band wird deshalb auch Leitungsband genannt; ein **Leitungsband** ist ein unbesetztes Band.

In Abb. 9.28 ist ein weiteres Band gezeigt, das durch die Wechselwirkung der 1*s*-Orbitale des Lithiums zustande kommt. Da das 1*s*-Orbital im Lithium-Atom mit zwei Elektronen voll besetzt ist, ist auch das 1*s*-Band voll besetzt. Seine Elektronen tragen nicht zur Bindung im Kristall bei. Die Zahl der besetzten bindenden Molekülorbitale dieses Bandes (untere Hälfte der Energieniveaus) ist gleich groß wie die Zahl der besetzten antibindenden Molekülorbitale (obere Hälfte der Energieniveaus). Außerdem befinden sich die Elektronen nahe an den Li-Atomkernen und sind Bestandteil der positiven Ionen im Kristall; aus diesem Grund ist auch die Wechselwirkung zwischen den 1*s*-Orbitalen verschiedener Atome geringer (geringere Aufspaltung der Energieniveaus) und das Band ist schmaler. Das 1*s*-Band überschneidet sich mit keinem anderen Band. Es ist vom 2*s*-Band durch eine *verbotene Energiezone* (auch Energie-„gap“ genannt) getrennt. Kein Elektron in einem Lithium-Kristall kann eine Energie im Bereich der verbotenen Zone haben.

Eine hohe Beweglichkeit der Elektronen ist immer dann gegeben, wenn ein Band nur teilweise besetzt ist oder wenn sich ein vollbesetztes Band mit einem leeren Band überschneidet. Der Übergang eines Elektrons von einem Energieniveau auf ein anderes innerhalb eines Bandes erfordert nur eine sehr geringe Anregungsenergie, die durch die thermische Energie immer verfügbar ist. Bei Einstrahlung von Licht werden Elektronen um einen Betrag angeregt, welcher der Energie des Lichtquants entspricht; jeder beliebige Energiebetrag kommt dafür in Betracht, solange er Anregungen innerhalb des Bandes bewirkt. Wenn ein angeregtes Elektron auf ein niedrigeres Energieniveau zurückfällt, wird Licht abgestrahlt. Elektronenübergänge dieser Art sind für den metallischen Glanz verantwortlich.

Die frei beweglichen Elektronen erklären nicht nur die hohe elektrische Leitfähigkeit, sondern auch die hohe Wärmeleitfähigkeit von Metallen. Die Elektronen absorbieren Wärme in Form von kinetischer Energie und leiten sie schnell in alle Teile des Metalls.

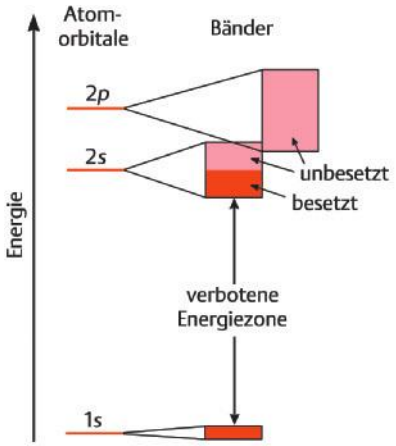


Abb. 9.28 Überschneidung des 2*s*- und des 2*p*-Bandes im metallischen Lithium.

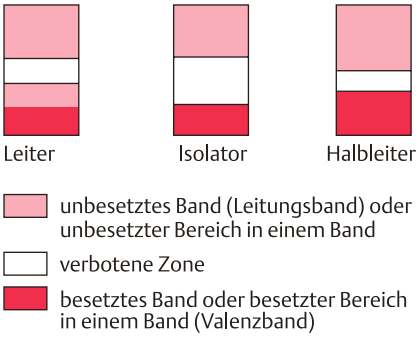


Abb. 9.29 Bänderdiagramme für drei verschiedene Typen von Festkörpern.

Energiebänder-Diagramme für elektrische Leiter, Isolatoren und Halbleiter sind in Abb. 9.29 gezeigt.

- Im Diagramm für einen **Leiter** ist das Valenzband nur teilweise besetzt oder/und es überschneidet sich mit einem Leitungsband. Diese Bänder sind von einem noch höher liegenden Leitungsband (aus Orbitalen der dritten Schale im Lithium) durch eine verbotene Zone getrennt.
- Im Falle des **Isolators** ist das Valenzband voll besetzt und durch eine verbotene Zone weit von einem Leitungsband getrennt. Elektronen können sich nur bewegen, wenn ihnen genug Energie zugeführt wird, um die breite verbotene Zone zu überspringen und so in das Leitungsband gelangen. Wegen der hohen erforderlichen Energie finden solche Elektronenanregungen kaum statt. Die elektrische Leitfähigkeit ist sehr gering.
- Ein **Halbleiter** hat eine geringe elektrische Leitfähigkeit, die jedoch höher als bei einem Isolator ist. Mit steigender Temperatur nimmt die Leitfähigkeit deutlich zu. Bei einem Halbleiter ist das Valenzband voll besetzt. Die verbotene Zone ist schmal genug, um die Anregung von Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband durch thermische Energie zu ermöglichen (Abb. 9.29). Nach der Anregung verbleiben unbesetzte Orbitale im Valenzband, die es anderen Elektronen des Valenzbandes ermöglichen, sich zu bewegen. Die elektrische Leitung findet sowohl im Valenzband als auch im Leitungsband statt.

Die elektrische Leitfähigkeit von Metallen ist nicht von der thermischen Anregung der Elektronen abhängig. Während die Leitfähigkeit eines Halbleiters mit steigender Temperatur zunimmt, nimmt die eines Metalls ab. Die stärkere thermische Schwingung der Metall-Ionen im Kristall behindert die Beweglichkeit der Elektronen.

Unter den beweglichen Elektronen in einem Metall sind immer ungepaarte Elektronen vorhanden. Bei einem **Supraleiter** sind dagegen alle delokalisierten Elektronen unterhalb einer *Sprungtemperatur* T_C gepaart (Cooper-Paare), und das Material wird perfekt diamagnetisch. Vor allem verschwindet unterhalb der Sprungtemperatur jeder elektrische Widerstand. Theoretisch ist das Phänomen noch nicht völlig verstanden. Ein elektrischer Strom fließt in einem Supraleiter völlig verlustfrei. Besonders starke Magneten, wie man sie zum Beispiel in der NMR-Spektroskopie einsetzt (s. Abschnitt 13.2, S. 202), haben Spulen aus supraleitendem Material (z. B. Nb_3Sn), in denen der Strom einmalig induziert wird und dann über Jahrzehnte fließt. Dazu ist es notwendig, die Spule ununterbrochen unterhalb der Sprungtemperatur zu halten, weshalb sie sich in einem Bad aus flüssigem Helium bei 4 K befindet. Sogenannte „Hochtemperatur"-Supraleiter sind diejenigen, deren Sprungtemperatur über 77 K (Siedepunkt von Stickstoff) liegt. Die Kühlung mit flüssigem Stickstoff ist wesentlich weniger aufwendig als mit Helium, jedoch bereiten alle Hochtemperatur-Supraleiter Verarbeitungsprobleme; sie sind, wie $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, keramisch und können nicht zu Drähten ausgezogen werden. Gleichwohl gibt es erste kommerzielle Anwendungen, zum Beispiel für große Transformatoren und Elektromotoren und für elektrische Übertragungsleitungen. Die Supraleitung bricht zusammen, wenn eine kritische Stromstärke oder ein kritisches Magnetfeld überschritten wird.

Tab. 9.4 Einige supraleitende Materialien.

	T_C/K
Hg	4,1
Pb	7,2
Nb	9,5
$PbMo_6S_8$	15
Nb_3Sn	18
K_3C_{60}	19
Nb_3Ge	23
$K_{0,4}Ba_{0,6}Fe_2As_2$	38
MgB_2	39
Cs_3C_{60}	40
$YBa_2Cu_3O_{7-x}$, $x \approx 0,2$	93
$Bi_{1,8}Pb_{0,3}Ca_2Sr_2Cu_3O_{10}$	110
$HgCa_2Ba_2Cu_3O_{8+x}$	133

9.10 Halbleiter

Reines Silicium und Germanium sind Halbleiter. Beide kristallisieren im Strukturtyp des Diamanten, in dem jedes Atom an vier andere gebunden ist (Abschnitt 28.2, S. 427). Bei Raumtemperatur haben sowohl Silicium als auch Germanium nur eine geringe elektrische Leitfähigkeit, da alle Valenzelektronen an den Bindungen des Kristalls beteiligt sind. Die Gesamtheit dieser Bindungen stellt das vollbesetzte Valenzband dar. Bei höheren Temperaturen werden einzelne Elektronen aus den Bindungen herausgerissen und in ein Leitungsband angeregt, wodurch die Leitfähigkeit zunimmt.

Der gezielte Einbau von Spuren bestimmter Verunreinigungen in einen Silicium- oder Germanium-Kristall steigert dessen Leitfähigkeit. Wenn zum Beispiel ein Bor-Atom pro 10^6 Silicium-Atome in reines Silicium eingebaut wird, steigt die Leitfähigkeit um den Faktor 200 000 von $4 \cdot 10^{-6}$ S · cm^{-1} auf 0,8 S · cm^{-1} bei Raumtemperatur. Ein Silicium-Atom hat vier Valenzelektronen, ein Bor-Atom hat nur drei. Wenn ein Bor-Atom im Kristall den Platz eines Silicium-Atoms einnimmt, so fehlt ein Elektron; eines der Bindungsorbitale kann nur mit einem Elektron besetzt werden, ein „Elektronenloch" entsteht. Das Loch kann mit einem Elektron einer benachbarten Bindung besetzt werden, wobei aber in dieser Bindung ein Loch entsteht. Auf diese Weise können sich Elektronen durch den Kristall bewegen; die Löcher bewegen sich in der entgegengesetzten Richtung. Die Löcher sind nichts anderes als unbesetzte und somit für die elektrische Leitung zur Verfügung stehende Energieniveaus im Bereich des Valenzbandes.

Einen Halbleiter, bei dem Löcher die Elektronenbewegung ermöglichen, nennt man einen ***p*-Halbleiter;** das *p* steht für positiv. Die Bezeichnung ist etwas irreführend, da der Kristall nur aus neutralen Atomen aufgebaut ist und elektrisch völlig neutral ist. Ein Elektronenmangel herrscht nur bezüglich der vollständigen Besetzung aller Bindungsorbitale, es ist nie ein Überschuss an positiver Ladung vorhanden. Die gleiche Wirkung wie mit Bor-Atomen kann auch mit anderen Elementen der 3. Hauptgruppe (Al, Ga oder In) erreicht werden. Die beschriebene, gezielte Verunreinigung von Silicium oder Germanium nennt man **Dotierung.**

Durch Dotierung von Silicium oder Germanium mit Spuren von Elementen der 5. Hauptgruppe (P, As, Sb oder Bi) kommt man zu einem ***n*-Halbleiter;** das *n* steht für negativ. In diesem Falle hat jedes Dotierungsatom fünf Valenzelektronen – eines mehr als für die Bindungen im Kristall benötigt wird. Das überschüssige Elektron muss vom Leitungsband aufgenommen werden und ist im Kristall frei beweglich. Ein *n*-Halbleiter ist nicht wirklich negativ; die Substanz selbst ist neutral.

Übungsaufgaben

(Lösungen s. S. 641)

9.1 Welche der folgenden Verbindungen kann nicht gebildet werden und warum?

NCl_3	PCl_3	ONF_3
NCl_5	PCl_5	OF_6

9.2 A möge ein Zentralatom sein, X ein Atom, das über ein Elektronenpaar an A gebunden ist, und E ein einsames Elektronenpaar an A. Welche Molekülgestalt ist nach der VSEPR-Theorie für folgende Moleküle zu erwarten? Welche Bindungswinkel sind zu erwarten?

AX_2	AX_3E	AX_3E_2	AX_5E
AX_3	AX_2E_2	AX_2E_3	AX_4E_2
AX_2E	AX_5	AX_6	
AX_4	AX_4E		

9.3 Sagen Sie mit Hilfe der VSEPR-Theorie die Gestalt folgender Moleküle und Ionen voraus. Alle Bindungen sind Einfachbindungen.

AsF_5	IF_4^-	$AsCl_4^+$	AsH_3
TeF_5^-	AsF_4^-	$SbCl_6^-$	SCl_2
SnH_4	IBr_2^-	XeF_5^+	SeF_3^+
$CdBr_2$			XeF_3^+

9.4 Formulieren Sie die Valenzstrichformeln und machen Sie mit Hilfe von VSEPR-Theorie Aussagen über die Molekülstrukturen von

H_2CO	$H_2PO_2^-$	N_3^-	H_3O^+
SO_2	ClOCl	$OSCl_2$	FNNF
HCN	$OClO^-$	O_2SCl_2	XeF_4
XeO_3	ClO_3^-	$OPCl_3$	

9.5 Für welche der folgenden Verbindungen gilt die Oktettregel nicht?

$OXeF_4$	XeO_6^{4-}	$O_2IF_2^-$	$OClF_4^-$
$(HO)_5IO$	$O_2ClF_4^-$	OSF_4	Cl_2PF_3

9.6 Welcher Bindungswinkel, F—C—F oder Cl—C—Cl, sollte im OCF_2- bzw. $OCCl_2$-Molekül größer sein?

9.7 Ordnen Sie nach abnehmenden Bindungswinkeln:

Cl_2O CCl_4 NCl_3

9.8 Welche Bindungswinkel und welche Hybridisierung sind für die Zentralatome folgender Moleküle bzw. Ionen anzunehmen?

BeF_2 BeF_3^- BeF_4^{2-} AsF_5 IF_6^+

9.9 Wie kann man mit dem Modell der Hybrid-Orbitale den Gang der folgenden Bindungswinkel verstehen? Wie kann man verstehen, dass die Winkel weder 109,47° noch 90° betragen?

H_2O 104,5° H_2S 92,3° H_2Se 91,0° H_2Te 89,5°

9.10 Wenn bei einer chemischen Reaktion ein Atom einen Bindungspartner verliert und aus einer tetraedrischen eine trigonal-planare Struktur hervorgeht, sprechen Chemiker zuweilen davon, dass das Atom „umhybridisiert" werde (von sp^3 nach sp^2). Warum trifft diese Bezeichnung den Sachverhalt nicht?

9.11 Zeichnen Sie die Energieniveau-Diagramme der Molekülorbitale für:

H_2 H_2^+ HHe He_2 He_2^+

Geben Sie die Bindungsordnung an.

9.12 Im Calciumcarbid (CaC_2) kommt das C_2^{2-}-Ion vor (Acetylid-Ion). Zeichnen Sie das Molekülorbital-Energieniveau-Diagramm für das C_2^{2-}-Ion. Welche ist die Bindungsordnung?

9.13 Die Bindungslänge im N_2-Molekül beträgt 109 pm, im N_2^+ 112 pm, im O_2 121 pm und im O_2^+ 112 pm. Zeichnen Sie die Molekülorbital-Energieniveau-Diagramme und erklären Sie den Gang der Bindungslängen.

9.14 Skizzieren Sie die stehenden Wellen für die π-Bindungssysteme und zeichnen Sie die Molekülorbital-Diagramme für:

a. Das Allyl-Ion, $C_3H_5^-$
b. Hexatrien, C_6H_8, ein kettenförmiges Molekül
c. Das Cyclopentadienyl-Ion, $C_5H_5^-$, mit ringförmiger Struktur (nur MO-Diagramm)

9.15 Erläutern Sie die Bindungsverhältnisse im PF_5-Molekül. Nehmen Sie sp^2-Hybridisierung für das P-Atom an.

9.16 Wie erklärt die Bänder-Theorie den Glanz, die elektrische Leitung und die Wärmeleitung von Metallen?

9.17 Warum nimmt beim Erhitzen die elektrische Leitfähigkeit eines Metalls ab, die eines Halbleiters zu?

9.18 Ist eine metallische Bindung eine Mehrzentrenbindung?

9.19 Galliumarsenid (GaAs) ist ein Halbleiter. Wie kann man erreichen, dass Galliumarsenid als *p*- oder als *n*-Leiter wirkt, ohne dass man mit fremden Elementen dotiert?

10 Gase

Zusammenfassung

Druck (p), Volumen (V) und *Temperatur (T)* sind *Zustandsgrößen.* Der Druck wird in *Pascal* (1 Pa = 1 N/m^2) oder in *Bar* gemessen (1 bar = 10^5 Pa), er wurde früher oft in *Torr* angegeben. Der mittlere Atmosphärendruck auf Höhe des Meeresspiegels wird *Normdruck* genannt; er beträgt 101,3 kPa (= 1,013 bar = 760 Torr).

Temperaturangaben werden in *Kelvin* gemacht; das entspricht der Angabe in °C nach Addition von 273,15. Unter *Normbedingungen* versteht man eine Temperatur von 273,15 K bei einem Druck von 101,3 kPa. Nach dem *Avogadro-Gesetz* enthalten gleiche Volumina beliebiger Gase bei gleicher Temperatur und gleichem Druck die gleiche Anzahl von Molekülen. Bei Normbedingungen beträgt das Volumen eines Mols eines beliebigen Gases 22,414 L. Bei Reaktionen, an denen Gase beteiligt sind, entsprechen die relativen Volumina der Gase den Koeffizienten in der chemischen Reaktionsgleichung.

Die *Zustandsgleichung eines idealen Gases* $pV = nRT$ stellt die Stoffmenge n und die Zustandsgrößen p, V und T eines Gases miteinander in Beziehung; R ist die ideale *Gaskonstante* (R = 8,314 kPa · L · mol^{-1} · K^{-1}). Sonderfälle sind das *Avogadro-Gesetz* (p = const.; T = const.; V proportional n), das *Boyle-Mariotte-Gesetz* (n = const.; T = const.; pV = const.), die *Gay-Lussac-Gesetze* (n = const.; V = const.; p proportional T; und n = const.; p = const.; V proportional T).

Mit Hilfe der Zustandsgleichung werden stöchiometrische Berechnungen durchgeführt, wenn Gasvolumina beteiligt sind. Durch Messung von p, V und T kann die Stoffmenge n eines Gases ermittelt werden; bei bekannter Masse m kann dann die Molmasse $M = m/n$ bestimmt werden.

Die *kinetische Gastheorie* erklärt die Eigenschaften von Gasen mit einem Modell, nach dem Gase aus Teilchen bestehen, die weit voneinander entfernt und die in ständiger Bewegung sind. Die mittlere kinetische Energie der Teilchen ist proportional zur Temperatur. Die Teilchen erleiden häufige Kollisionen und haben unterschiedliche Geschwindigkeiten, die statistisch einer *Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung* entsprechen. Die Geschwindigkeit der *Effusion r* (Ausströmung) zweier Gase ist umgekehrt proportional zur Wurzel aus dem Verhältnis ihrer Molmassen, $r_A/r_B = \sqrt{M(B)=M(A)}$ (*Graham-Gesetz*).

Das Verhalten *realer Gase* weicht von dem eines idealen Gases ab. Im Gegensatz zu den Annahmen der kinetischen Gastheorie besitzen die Gasmoleküle ein eigenes Volumen, und es sind Anziehungskräfte zwischen ihnen wirksam. Diese Faktoren werden bei der *van-der-Waals-Gleichung* berücksichtigt. Die Abweichungen vom idealen Verhalten machen sich vor allem bei hohen Drücken und niedrigen Temperaturen bemerkbar. Bei ausreichend hohem Druck und/oder niedriger Temperatur werden Gase flüssig, sofern die Temperatur unterhalb der *kritischen Temperatur* liegt. Bei der Expansion eines Gases kühlt es sich ab *(Joule-Thomson-Effekt).*

Gase bestehen aus räumlich weit voneinander getrennten Molekülen oder Atomen in schneller Bewegung. Zwei (oder mehrere) beliebige Gase können in jedem Verhältnis völlig homogen vermischt werden. Nichtmischbarkeit, die bei unterschiedlichen Flüssigkeiten vorkommen kann, wird bei Gasen nicht beobachtet. Da zwischen den Molekülen eines Gases relativ große Zwischenräume bestehen, können die Moleküle eines zweiten Gases leicht dazwischen geschoben werden. Mit diesem Modell versteht man auch, warum Gase leicht komprimierbar sind; durch Kompression werden die Moleküle enger zusammengebracht. Ein Gas füllt den Behälter, in dem es sich befindet, stets vollständig und gleichmäßig aus.

Übersicht

10.1 Druck · *152*
10.2 Das Avogadro-Gesetz · *153*
10.3 Das ideale Gasgesetz · *154*
10.4 Stöchiometrie und Gasvolumina · *156*
10.5 Die kinetische Gastheorie · *158*
10.6 Das Dalton-Gesetz der Partialdrücke · *159*
10.7 Molekülgeschwindigkeiten in Gasen · *161*
10.8 Das Graham-Effusionsgesetz · *162*
10.9 Reale Gase · *163*
10.10 Verflüssigung von Gasen · *165*

Übungsaufgaben · *166*

Schlüsselworte (s. Glossar)
Druck
Atmosphärendruck

Barometer
Manometer

Pascal
Bar

Avogadro-Gesetz
Normbedingungen
Molvolumen

Zustandsgrößen
Temperatur
Absolute Temperaturskala
Kelvin

Ideales Gasgesetz
Ideale Gaskonstante
Boyle-Mariotte-Gesetz
Gay-Lussac-Gesetze

Kinetische Gastheorie
Partialdruck
Dalton-Gesetz der Partialdrücke
Stoffmengenanteil

Mittlere freie Weglänge
Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung

Effusion
Graham-Effusions-Gesetz

Kompressibilitäts-Faktor
Van-der-Waals-Gleichung

Kritischer Druck
Kritische Temperatur
Joule-Thomson-Effekt
Linde-Verfahren

Definition

Einheit des Drucks:

$1\ \text{Pa} = \frac{1\ \text{N}}{1\ \text{m}^2}$

$1\ \text{bar} = 10^5\ \text{Pa}$

Umrechnung der veralteten Einheit atm in andere Einheiten

1 atm = 101,325 kPa
= 0,101325 MPa
= 1,01325 bar
= 1013,25 mbar
= 760 Torr

10.1 Druck

Druck ist definiert als Kraft pro Fläche. Die SI-Einheit für den Druck ist das Pascal (Symbol Pa); als weitere Maßeinheit ist das Bar (Symbol bar) gesetzlich zugelassen. In der Chemie ist der Atmosphärendruck eine wichtige Bezugsgröße.

Der Atmosphärendruck wird mit Hilfe eines Barometers gemessen, einem Instrument, das Evangelista Torricelli im 17. Jahrhundert entworfen hat. Ein an einem Ende verschlossenes Rohr von etwa 85 cm Länge wird mit Quecksilber gefüllt und in ein offenes, mit Quecksilber gefülltes Gefäß gestellt (Abb. 10.1). Das Quecksilber im Rohr sinkt auf ein bestimmtes Maß weit ab. Der Atmosphärendruck, der außen auf der Quecksilber-Oberfläche lastet, hält eine Säule bestimmter Höhe im Rohr fest. Der Zwischenraum zwischen dem Quecksilber und dem Rohrende ist ein fast perfektes Vakuum. Da Quecksilber bei Raumtemperatur nur sehr wenig flüchtig ist, befindet sich nur eine vernachlässigbare Menge Quecksilber-Dampf im Zwischenraum. Der Druck innerhalb des Rohres auf der Höhe des Bezugsniveaus stammt allein vom Gewicht der Quecksilber-Säule; dieser Druck ist gleich dem außen herrschenden Atmosphärendruck.

Die Höhe der Quecksilbersäule ist ein direktes Maß für den Atmosphärendruck. Der Atmosphärendruck ist von der Höhenlage des Standorts und, in geringerem Maße, vom Wetter abhängig. Der mittlere Druck auf der Höhe des Meeresspiegels bei 0 °C hält eine Quecksilbersäule von 760 mm Höhe. Dieser Druck wird **Normdruck** genannt. Er wurde früher als Einheit zur Druckmessung verwendet; die Einheit hieß eine physikalische Atmosphäre oder Standard-Atmosphäre (abgekürzt atm). Diese Einheit ist gesetzlich nicht mehr zugelassen. Das Druckäquivalent von 1 mm Quecksilbersäule wurde 1 Torr genannt; auch diese Einheit zur Druckmessung soll nicht mehr verwendet werden, sie wurde aber in der Vergangenheit viel gebraucht und ist in der Heilkunde weiterhin üblich.

Viele Messgrößen beziehen sich auf den Normdruck. Er beträgt 101,325 Kilopascal (0,101325 Megapascal).

Der Druck in einem Behälter wird mit Hilfe eines **Manometers** gemessen. Das in Abb. 10.2 gezeigte Manometer besteht aus einem U-Rohr, das Quecksilber enthält. Der eine Schenkel des U-Rohres ist mit einem Behälter verbunden, so dass das Gas im Behälter Druck auf das Quecksilber in diesem Schenkel ausübt. Der andere Schenkel ist wie bei einem Barometer verschlossen und luftleer. Der Höhenunterschied der Quecksilber-Säulen in beiden Schenkeln, gemessen in mm, ist ein direktes Maß für den Druck im Behälter in Torr.

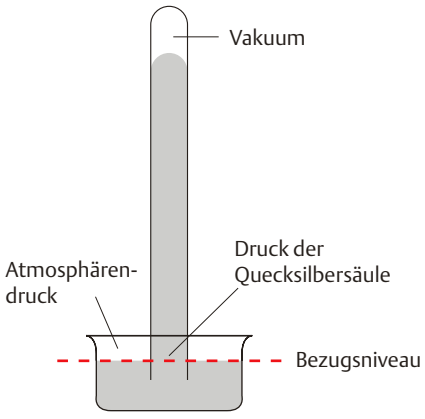


Abb. 10.1 Barometer.

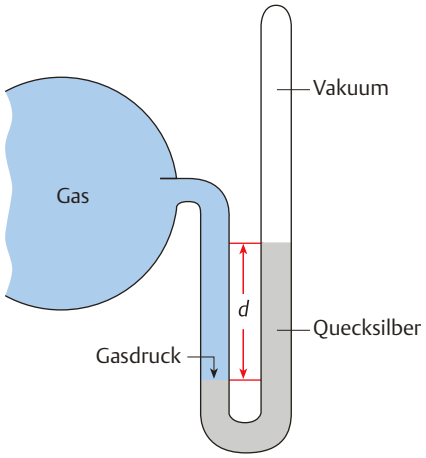


Abb. 10.2 Ein Manometer.

10.2 Das Avogadro-Gesetz

1808 berichtete Joseph Gay-Lussac über Versuche, die er mit reagierenden Gasen durchgeführt hatte. Die Volumina von Gasen, die bei chemischen Reaktionen verbraucht werden oder entstehen, stehen in einem ganzzahligen Verhältnis zueinander, sofern alle Volumina bei gleichem Druck und gleicher Temperatur gemessen werden.

Eine der von Gay-Lussac untersuchten Reaktionen war die von Wasserstoff-Gas mit Chlor-Gas, bei der Chlorwasserstoff-Gas entsteht. Wenn die Volumina aller beteiligten Gase bei gleichem Druck und gleicher Temperatur gemessen werden, ergibt sich:

1 Volumeneinheit Wasserstoff + 1 Volumeneinheit Chlor
→ 2 Volumeneinheiten Chlorwasserstoff

Die Volumenverhältnisse entsprechen den Koeffizienten in der Gleichung

$$1\,H_2(g) + 1\,Cl_2(g) \rightarrow 2\,HCl(g)$$

Die Erklärung für das Gay-Lussac-Gesetz über die Volumenverhältnisse wurde 1811 von Amedeo Avogadro gegeben. Nach dem **Avogadro-Gesetz** enthalten gleiche Volumina beliebiger Gase bei gleicher Temperatur und gleichem Druck die gleiche Anzahl von Molekülen.

Nach den Messungen von Gay-Lussac reagieren $H_2(g)$ und $Cl_2(g)$ im Volumenverhältnis eins zu eins. Nach der Reaktionsgleichung wird eine gleich große Zahl von H_2- und Cl_2-Molekülen benötigt. Die Zahl der entstehenden HCl-Moleküle ist doppelt so groß wie die Zahl der verbrauchten H_2-Moleküle, und im Einklang damit ist das Volumen des erhaltenen Chlorwasserstoff-Gases doppelt so groß wie das Volumen des verbrauchten Wasserstoffs.

Das Gesamtvolumen der reagierenden Gase muss nicht mit dem Volumen der entstehenden Gase übereinstimmen. Bei der Reaktion

$$2\,CO(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,CO_2(g)$$

ist das Verhältnis der Gasvolumina:

2 Volumeneinheiten CO(g) + 1 Volumeneinheit O_2(g)
→ 2 Volumeneinheiten CO_2(g)

Die Beziehung zwischen Koeffizienten der chemischen Gleichung und den Stoffvolumina *gilt nur für Gase.* Flüssigkeiten und Feststoffe verhalten sich anders.

Wenn gleiche Volumina zweier Gase bei gleicher Temperatur und gleichem Druck gleich viele Moleküle enthalten, dann gilt umgekehrt auch: Eine gleich große Zahl von Molekülen zweier Gase beansprucht bei gleichen Druck-Temperatur-Bedingungen das gleiche Volumen. Dies gilt unabhängig von der Art der Moleküle. Ein Mol eines Gases besteht aus $6{,}022 \cdot 10^{23}$ Molekülen (Avogadro-Konstante). Ein Mol eines beliebigen Gases nimmt unter gleichen Druck-Temperatur-Bedingungen das gleiche Volumen wie ein beliebiges anderes Gas ein. Unter **Normbedingungen** versteht man eine Temperatur von 0 °C und einen Druck von 101,325 kPa (1 atm); unter diesen Bedingungen nimmt ein Mol eines Gases ein Volumen von 22,414 Liter ein. Man nennt es das **Molvolumen** unter Normbedingungen und bezeichnet es mit V_m; die zugehörige Maßeinheit ist L/mol. Für die meisten Gase ist die Abweichung vom Idealwert des Molvolumens kleiner als 1 %. Aus der Molmasse und dem Molvolumen kann die Dichte eines Gases berechnet werden.

Gesellschaft Deutscher Chemiker

Joseph Gay-Lussac
* 1778 St. Léonard/Limousin
† 1850 Paris

Definition

Normbedingungen für ein Gas
T = 273,15 K (0 °C)
p = 101,325 kPa

Molvolumen eines Gases unter Normbedingungen
V_m = 22,414 L/mol

Gesellschaft Deutscher Chemiker

Amedeo Avogadro
* 1776 Turin, † 1856 Turin

Verschiedene Werte und zugehörige Einheiten für die Gaskonstante R

$R = 8{,}3145\ \text{J/(mol} \cdot \text{K)}$
$= 8{,}3145\ \text{Pa} \cdot \text{m}^3\text{/(mol} \cdot \text{K)}$
$= 8{,}3145\ \text{kPa} \cdot \text{L/(mol} \cdot \text{K)}$
$= 8314{,}5\ \text{g} \cdot \text{m}^2\text{/(s}^2 \cdot \text{mol} \cdot \text{K)}$
$= 8314{,}5\ \text{Pa} \cdot \text{L/(mol} \cdot \text{K)}$
$= 0{,}082058\ \text{atm} \cdot \text{L/(mol} \cdot \text{K)}$

Gesellschaft Deutscher Chemiker

Robert Boyle
* 1627 Lismore/Irland
† 1691 London

Boyle-Mariotte-Gesetz
$p \cdot V = \text{const.}$
oder
$p_1V_1 = p_2V_2$ wenn n, T = const.

Beispiel 10.1

Welche Dichte hat gasförmiges Fluor bei Normbedingungen?

$$M(F_2) = 38{,}0\ \text{g/mol}$$

$$V_m = 22{,}4\ \text{L/mol}$$

$$\rho(F_2) = \frac{M(F_2)}{V_m} = \frac{38{,}0\ \text{g/mol}}{22{,}4\ \text{L/mol}} = 1{,}70\ \text{g/L}$$

10.3 Das ideale Gasgesetz

Druck, Volumen und Temperatur sind **Zustandsgrößen.** Für Gase gibt es eine einfache Beziehung zwischen diesen Zustandsgrößen und der Stoffmenge:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \qquad (10.1)$$

Dabei ist p der Druck, V das Volumen, n die Stoffmenge und T die Temperatur, die in Kelvin anzugeben ist. R ist die ideale **Gaskonstante.**

Die meisten Gase erfüllen unter gewöhnlichen Bedingungen recht gut diese Gleichung. Unter extremen Bedingungen (tiefe Temperaturen und hohe Drücke; vgl. Abschnitt 10.9, S. 163) kommt es allerdings zu Abweichungen. Ein hypothetisches Gas, das unter allen Bedingungen die Gleichung exakt erfüllt, nennt man ein **ideales Gas.** Die Gleichung wird deshalb die **Zustandsgleichung eines idealen Gases** oder kurz **ideales Gasgesetz** genannt.

Historisch wurde die Zustandsgleichung aus mehreren Einzelgesetzen abgeleitet, die als Spezialfälle des idealen Gasgesetzes angesehen werden können. Ein Spezialgesetz ist das Avogadro-Gesetz. Hält man Druck und Temperatur konstant, so folgt aus Gleichung (10.1), dass das Volumen V der Stoffmenge n proportional ist. Für die Normbedingungen p = 101,325 kPa und T = 273,15 K ergibt sich mit n = 1 mol ein Volumen von V_m = 22,414 L.

Der Zusammenhang zwischen Volumen und Druck eines Gases wurde 1662 von Robert Boyle und unabhängig davon 1676 von Edmé Mariotte untersucht. Sie fanden, dass das Volumen eines Gases umgekehrt proportional zum Druck ist. Bei Verdoppelung des Drucks geht das Volumen auf die Hälfte zurück. Wird die gleiche Gasprobe bei gleicher Temperatur einmal unter den Druck-Volumen-Bedingungen p_1, V_1, zum anderen unter p_2, V_2 gehalten, so gilt

$$p_1V_1 = p_2V_2$$

Das **Boyle-Mariotte-Gesetz** folgt aus dem idealen Gasgesetz, wenn die Stoffmenge n und die Temperatur T konstant gehalten werden. Graphisch ist es in Abb. 10.3 dargestellt.

Beispiel 10.2

Eine Gasprobe nimmt bei einem Druck von 75 kPa ein Volumen von 360 mL ein. Welches Volumen nimmt die Gasprobe bei der gleichen Temperatur unter einem Druck von 100 kPa ein?

$$p_1V_1 = p_2V_2$$

$$V_2 = \frac{p_1V_1}{p_2} = \frac{75\ \text{kPa} \cdot 360\ \text{mL}}{100\ \text{kPa}} = 270\ \text{mL}$$

Die Beziehung zwischen dem Volumen und der Temperatur eines Gases wurde 1787 von Jacques Charles, diejenige zwischen dem Druck und der Temperatur

1703 von Guillaume Amontons untersucht. Die Arbeiten wurden 1802 von Joseph Gay-Lussac wesentlich erweitert. Wenn ein Gas bei konstantem Druck erwärmt wird, dehnt es sich aus. Eine Temperaturerhöhung um 1 °C bewirkt eine Ausdehnung um 1/273 des Volumens, das bei 0 °C eingenommen wird. Eine Gasprobe, die bei 0 °C ein Volumen von 273 mL einnimmt, dehnt sich um 1/273 dieses Volumens, d. h. um 1 mL pro °C aus; bei 1 °C nimmt es 274 mL, bei 10 °C 283 mL ein. Misst man die Temperatur in Kelvin, so ist das Volumen direkt proportional zur Temperatur (Abb. 10.4).

Völlig gleichartig ist auch die Abhängigkeit des Druckes, wenn eine Gasprobe bei konstantem Volumen erwärmt wird. Für jedes °C Temperaturerhöhung steigt der Druck um 1/273 des Druckes, der bei 0 °C herrscht. Beide **Gay-Lussac-Gesetze** folgen aus Gleichung (10.1), wenn die Stoffmenge und der Druck bzw. die Stoffmenge und das Volumen konstant gehalten werden.

Temperaturangaben in Kelvin beziehen sich auf die absolute Temperaturskala, die 1848 von William Thomson, dem späteren Lord Kelvin vorgeschlagen wurde. Eine absolute Mess-Skala bezieht sich auf einen Nullpunkt, der die völlige Abwesenheit der zu messenden Eigenschaft beinhaltet. Auf Skalen dieser Art sind negative Werte unmöglich. Eine Längenangabe in cm ist eine absolute Messung, denn 0 cm bedeutet die Abwesenheit von Länge. Die Kelvin-Skala ist eine absolute Skala; 0 K stellt den *absoluten Nullpunkt* für die Temperatur dar, negative Temperaturen sind genauso unmöglich wie negative Längen oder negative Volumina. Nach den Gay-Lussac-Gesetzen müsste ein Gas bei T = 0 K ein Volumen von Null haben (Abb. 10.4). Tatsächlich lässt sich das nicht realisieren, weil sich ein Gas beim Abkühlen verflüssigt und schließlich fest wird. Keine Substanz existiert als Gas bei Temperaturen nahe am absoluten Nullpunkt. Die Gerade in Abb. 10.4 kann jedoch auf ein Volumen von Null extrapoliert werden. Die zugehörige Temperatur beträgt –273,15 °C. Dementsprechend erfolgt die Umrechnung von Temperaturangaben von Grad Celsius auf Kelvin durch Addition des Wertes von 273,15.

Gay-Lussac-Gesetze

$V = k \cdot T$

oder

$V_1T_2 = V_2T_1$ wenn n, p = const.

$p = k' \cdot T$

oder

$p_1T_2 = p_2T_1$ wenn n, V = const.

k, k' = Proportionalitätskonstanten

T in Kelvin

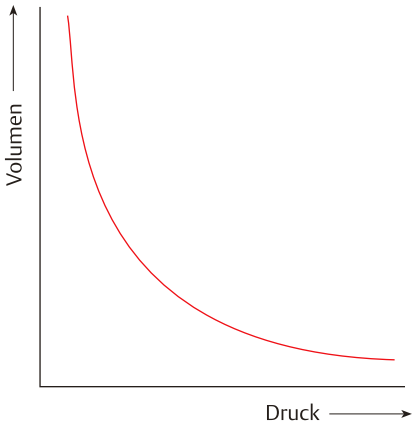


Abb. 10.3 Druck-Volumen-Abhängigkeit eines idealen Gases (Boyle-Mariotte).

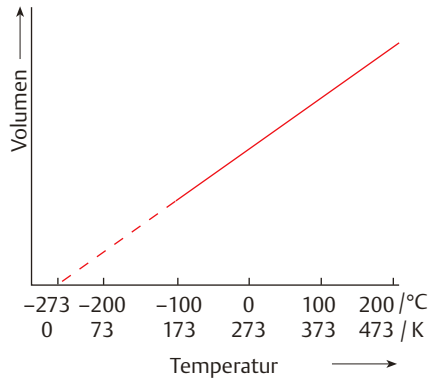


Abb. 10.4 Temperatur-Volumen-Abhängigkeit eines idealen Gases (Gay-Lussac).

Beispiel 10.3

Eine Gasprobe hat ein Volumen von 79,5 mL bei 45 °C. Welches Volumen hat die Probe bei 0 °C und konstant gehaltenem Druck?

Die Temperaturwerte werden auf Kelvin umgerechnet:

$T_1 = 45\,°C + 273\,K = 318\,K$

$T_2 = 0\,°C + 273\,K = 273\,K$

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

$$V_2 = \frac{V_1}{T_1} \cdot T_2 = \frac{79{,}5\,mL}{318\,K} \cdot 273\,K = 68{,}2\,mL$$

Beispiel 10.4

Ein Behälter mit einem Volumen von 10 L wird bei 0 °C mit Gas auf einen Druck von 200 kPa gefüllt. Bei welcher Temperatur steigt der Druck auf 250 kPa?

Anfangsbedingungen: p_1 = 200 kPa, T_1 = 273 K

Endbedingungen: p_2 = 250 kPa, T_2

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$$

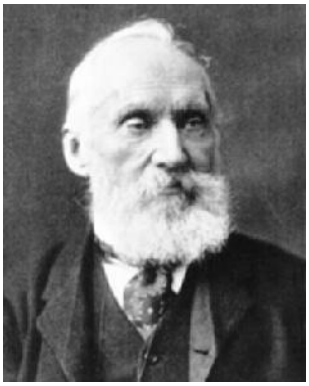
$$T_2 = \frac{p_2}{p_1} \cdot T_1 = \frac{250\,kPa}{200\,kPa} \cdot 273\,K = 341\,K \text{ oder } 341\,K - 273\,K = 68\,°C$$

Absolute Temperaturskala
0 K = –273,15 °C

Umrechnungen
Grad Celsius in Kelvin
$T/\mathrm{K} = T/°\mathrm{C} + 273{,}15$

Kelvin in Grad Celsius
$T/°\mathrm{C} = T/\mathrm{K} - 273{,}15$

Die Einheit für die absolute Temperatur ist *ein Kelvin* und darf nicht mit der Einheit *Grad Celsius* vermischt werden. Es ist nicht korrekt „Grad Kelvin“ oder „°K“ zu verwenden.



Gesellschaft Deutscher Chemiker

William Thomson,
Lord Kelvin
* 1824 Belfast/Irland
† 1907 Netherhall/Schottland

Bei der praktischen Anwendung des idealen Gasgesetzes wird die Angabe der Stoffmenge n häufig nicht benötigt, sondern es gilt, für eine Gasprobe von den Anfangsbedingungen p_1, V_1, T_1 auf andere Bedingungen p_2, V_2, T_2 umzurechnen. Da bei einer Gasprobe die Stoffmenge nicht verändert wird (n = konstant), folgt aus Gleichung (10.1):

$$\frac{p_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{p_2 \cdot V_2}{T_2}$$

Beispiel 10.5

Das Volumen einer Gasprobe beträgt 462 mL bei 35 °C und 115 kPa. Welches ist das Volumen bei Normbedingungen?

Anfangsbedingungen: $p_1 = 115\ \mathrm{kPa}$, $V_1 = 462\ \mathrm{mL}$, $T_1 = 308\ \mathrm{K}$

Endbedingungen: $p_2 = 101\ \mathrm{kPa}$, V_2, $T_2 = 273\ \mathrm{K}$

$$V_2 = \frac{p \cdot V_1}{T_1} \cdot \frac{T_2}{p_2} = \frac{115\ \mathrm{kPa} \cdot 462\ \mathrm{mL} \cdot 273\ \mathrm{K}}{308\ \mathrm{K} \cdot 101\ \mathrm{kPa}} = 466\ \mathrm{mL}$$

Beispiel 10.6

Welcher Druck herrscht in einem Gefäß von 10,0 L Inhalt, wenn sich 0,250 mol $N_2(g)$ bei 100 °C darin befinden?

$$p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0{,}250\ \mathrm{mol} \cdot 8{,}31\ \mathrm{kPa} \cdot \mathrm{L} \cdot \mathrm{mol}^{-1}\mathrm{K}^{-1} \cdot 373\ \mathrm{K}}{10{,}0\ \mathrm{L}} = 77{,}5\ \mathrm{kPa}$$

Beispiel 10.7

Welche Stoffmenge CO ist in einer Probe von 500 mL bei 50 °C und 1,50 bar enthalten?

Man beachte die Einheiten, die den Einheiten entsprechen müssen, in denen R angegeben wird; 1,50 bar = 150 kPa.

$$n = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{150\ \mathrm{kPa} \cdot 0{,}500\ \mathrm{L}}{8{,}31\ \mathrm{kPa} \cdot \mathrm{L} \cdot \mathrm{mol}^{-1} \cdot \mathrm{K}^{-1} \cdot 323\ \mathrm{K}} = 0{,}0279\ \mathrm{mol}$$

10.4 Stöchiometrie und Gasvolumina

Während die Stoffmengen von festen und flüssigen Substanzen, die an einer chemischen Reaktion beteiligt sind, leicht durch Wägung ermittelt werden können, sind bei Gasen die Volumina bequemer zu messen. Zur Lösung entsprechender stöchiometrischer Probleme zieht man das Avogadro-Gesetz und das ideale Gasgesetz heran. Wie bei allen stöchiometrischen Berechnungen kommt es auf die Beachtung der Stoffmengen in Mol an.

Beispiel 10.8

Cyclopropan ist ein Gas, das als Anästhetikum Verwendung findet. Es hat eine Dichte von 1,50 g/L bei 50 °C und 720 Torr. Seine empirische Formel ist CH_2. Welche ist seine Molekularformel?

$$720\ \text{Torr} = \frac{720\ \text{Torr}}{760\ \text{Torr}} \cdot 101{,}3\ \text{kPa} = 96{,}0\ \text{kPa}$$

Im Volumen $V = 1{,}00$ L ist eine Masse $m = 1{,}50$ g enthalten.

$$n = m/M$$

$$p \cdot V = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T$$

$$M = \frac{m \cdot R \cdot T}{p \cdot V} = \frac{1{,}50\ \text{g} \cdot 8{,}31\ \text{kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}\text{K}^{-1} \cdot 323\ \text{K}}{96{,}0\ \text{kPa} \cdot 1{,}00\ \text{L}} = 42{,}0\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Eine Formeleinheit CH_2 entspricht einer Molmasse von 14,0 g/mol. Division der experimentell ermittelten Molmasse M durch 14,0 g/mol ergibt 42,0/14,0 = 3, d. h. die Molmasse ist dreifach größer als es die empirische Formel anzeigt. Die Molekularformel ist C_3H_6.

Beispiel 10.9

Um bei einem Unfall den Prallsack („Airbag“) in einem Automobil aufzublasen, wird Natriumazid, $NaN_3(s)$, durch elektrische Zündung innerhalb von 30 Millisekunden zersetzt:

$$2\ NaN_3(s) \rightarrow 2\ Na(l) + 3\ N_2(g)$$

Welches Volumen hat der gefüllte Prallsack nachdem 120 g Natriumazid zersetzt wurden und der entstandene Stickstoff bei 25 °C einen Druck von 125 kPa hat?

$$M(NaN_3) = 65{,}0\ \text{g/mol}$$

$$n(NaN_3) = \frac{m(NaN_3)}{M(NaN_3)} = \frac{120\ \text{g}}{65\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1{,}85\ \text{mol}$$

Aus der Reaktionsgleichung folgt, dass aus 2 mol NaN_3 3 mol N_2 entstehen:

$$n(N_2) = \tfrac{3}{2}\, n(NaN_3) = \tfrac{3}{2} \cdot 1{,}85\ \text{mol} = 2{,}77\ \text{mol}$$

$$V(N_2) = \frac{n(N_2) \cdot R \cdot T}{p} = \frac{2{,}77\ \text{mol} \cdot 8{,}31\ \text{kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}\text{K}^{-1} \cdot 298\ \text{K}}{125\ \text{kPa}} = 54{,}9\ \text{L}$$

Beispiel 10.10

Wie viel Liter CO(g), bei Normbedingungen gemessen, werden benötigt, um 1,00 kg $Fe_2O_3(s)$ zu Eisen zu reduzieren?

$$Fe_2O_3(s) + 3\ CO(g) \rightarrow 2\ Fe(s) + 3\ CO_2(g)$$

$$M(Fe_2O_3) = 159{,}6\ \text{g/mol}$$

$$n(Fe_2O_3) = \frac{m(Fe_2O_3)}{M(Fe_2O_3)} = \frac{1000\ \text{g}}{159{,}6\ \text{g/mol}} = 6{,}27\ \text{mol}$$

Nach der Reaktionsgleichung benötigen wir 3 mol CO für ein mol Fe_2O_3:

$$n(CO) = 3 \cdot n(Fe_2O_3) = 3 \cdot 6{,}27\ \text{mol} = 18{,}8\ \text{mol}$$

$$V(CO) = V_m \cdot n(CO) = 22{,}4\ \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 18{,}8\ \text{mol} = 421\ \text{L}$$

Anmerkung zu Beispiel 10.9:

Um das bei der Zersetzung des NaN_3 entstehende Natrium zu binden, werden KNO_3 und SiO_2 zugesetzt:

$$10\ Na + 2\ KNO_3 \rightarrow 5\ Na_2O + K_2O + N_2$$

$$2\ Na_2O + SiO_2 \rightarrow Na_4SiO_4$$

Pro Mol zersetztes NaN_3 entsteht so zusätzlich noch $\frac{1}{5}$ Mol Stickstoff, das in Beispiel 10.9 nicht berücksichtigt ist. Außerdem wird durch den Zusatz von SiO_2 aus der endothermen Zersetzungsreaktion eine exotherme Gesamtreaktion.

Wegen der sehr hohen Toxizität von Natriumazid ist sein Einsatz in Automobilen kritisch zu beurteilen. Die Giftigkeit ist vergleichbar mit der von Kaliumcyanid. Bei der Verschrottung muss es sachgerecht entsorgt werden.

10.5 Die kinetische Gastheorie

Mit Hilfe der kinetischen Gastheorie können die bei Gasen herrschenden Gesetzmäßigkeiten erklärt werden. 1738 erklärte Daniel Bernoulli das Boyle-Mariotte-Gesetz durch die Annahme, dass der Druck eines Gases von den Kollisionen der Gasmoleküle gegen die Gefäßwände herrührt. Diese Theorie wurde im 19. Jahrhundert durch zahlreiche Wissenschaftler erweitert, insbesondere von August Krönig, Rudolf Clausius, James Clark Maxwell und Ludwig Boltzmann.

Die kinetische Gastheorie basiert auf folgenden Postulaten:

- Gase bestehen aus Teilchen (Molekülen oder Atomen), die im Raum verteilt sind. Das Volumen der einzelnen Teilchen ist vernachlässigbar klein im Vergleich zum Gesamtvolumen, welches das Gas ausfüllt.
- Die Teilchen im Gas befinden sich in ständiger, schneller und geradliniger Bewegung. Sie stoßen miteinander und mit der Gefäßwand zusammen. Bei den Stößen kann Energie von einem Teilchen auf ein anderes übertragen werden, aber insgesamt geht keine kinetische Energie verloren.
- Die mittlere kinetische Energie hängt von der Temperatur ab; sie nimmt mit der Temperatur zu. Bei gegebener Temperatur ist die mittlere kinetische Energie für alle Gase die gleiche.
- Anziehungskräfte zwischen den Teilchen sind vernachlässigbar.

Die Gasgesetze können mit der kinetischen Theorie erklärt werden. Nach der Theorie kommt der Druck durch die ständigen Kollisionen der Teilchen mit der Gefäßwand zustande. Wenn die Zahl der Teilchen pro Volumeneinheit vergrößert wird, verursacht die vergrößerte Zahl von Kollisionen einen erhöhten Druck. Eine Verkleinerung des Volumens vermehrt die Zahl der Teilchen pro Volumeneinheit. Verkleinerung des Volumens bewirkt also eine Druckerhöhung, im Einklang mit dem Boyle-Mariotte-Gesetz.

Mit zunehmender Temperatur nimmt die mittlere kinetische Energie und damit die mittlere Geschwindigkeit der Teilchen zu. Die Stöße gegen die Gefäßwand werden heftiger und häufiger. Als Konsequenz steigt der Druck mit der Temperatur, im Einklang mit dem Gay-Lussac-Gesetz.

10.5.1 Herleitung des idealen Gasgesetzes mit der kinetischen Gastheorie

Eine Gasmenge bestehe aus einer großen Zahl N von Teilchen der Masse m und sei in einen Würfel der Kantenlänge a eingeschlossen (Abb. 10.5). Das Gasvolumen beträgt $V = a^3$. Obwohl sich die Teilchen in allen beliebigen Richtungen bewegen, bewegt sich rechnerisch im Mittel ein Drittel der Teilchen ($\frac{1}{3}N$) in Richtung x, ein Drittel in Richtung y und ein Drittel in Richtung z. Die Geschwindigkeit eines einzelnen Teilchens kann nämlich in eine x-, y- und z-Komponente zerlegt werden und bei Anwesenheit von einer großen Zahl von Teilchen sind die Mittelwerte dieser Komponenten gleich; diese Aussage ist äquivalent zur Aussage, dass sich je ein Drittel der Teilchen in Richtung x, y und z bewegt.

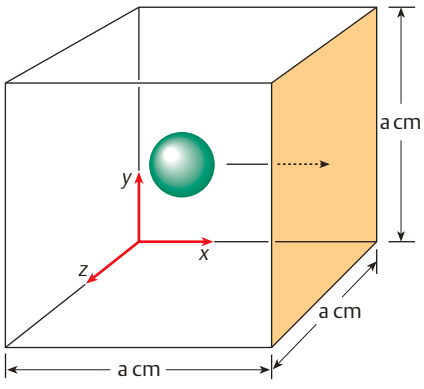


Abb. 10.5 Zur Herleitung des idealen Gasgesetzes.

Die Aufschläge der Teilchen gegen die Gefäßwände verursachen den Druck des Gases. Die Kraft F jedes Aufschlages ergibt sich aus der Impulsänderung pro Zeiteinheit. Impuls ist Masse mal Geschwindigkeit. Vor einem Aufschlag ist der Impuls eines Teilchens $m \cdot v$ (v = Geschwindigkeit); nach dem Aufschlag ist das Teilchen zurückgeworfen worden und sein Impuls beträgt $-m \cdot v$ (der Vorzeichenwechsel berücksichtigt die Änderung der Bewegungsrichtung). Die Impulsänderung beträgt $2mv$.

Ein Teilchen, das in Richtung x fliegt, wird ständig zwischen den Gefäßwänden hin- und hergeworfen. Von einem Aufschlag zum nächsten Aufschlag gegen

dieselbe Wand legt das Teilchen die Wegstrecke $2a$ zurück (einmal zur gegenüberliegenden Wand und wieder zurück). Dafür benötigt es die Zeit $2a/v$. Daraus ergeben sich $v/2a$ Stöße des Teilchens gegen die Gefäßwand pro Zeiteinheit.

Die Impulsänderung, die ein Teilchen pro Zeiteinheit an einer Wand erfährt, ergibt sich daraus zu

$$2mv \cdot \frac{v}{2a} = \frac{mv^2}{a}$$

Die Impulsänderung pro Zeiteinheit, d. h. die Kraft F, die alle Teilchen gegen diese Wand ausüben ist

$$F = \frac{N}{3} \cdot \frac{mv^2}{a}$$

Dabei steht v^2 für den Mittelwert der Geschwindigkeitsquadrate aller Teilchen. Druck ist Kraft pro Fläche; der auf die Gefäßwand (Fläche a^2) ausgeübte Druck beträgt

$$p = \frac{F}{a^2} = \frac{N}{3} \cdot \frac{mv^2}{a^3}$$

Daraus folgt mit $V = a^3$, $E_{kin} = mv^2/2$ (kinetische Energie) und $N = nN_A$ (n = Stoffmenge in Mol, N_A = Avogadro-Konstante):

$$p \cdot V = \tfrac{1}{3} \cdot N \cdot m \cdot v^2$$

$$p \cdot V = n \cdot \tfrac{2}{3} N_A E_{kin} \qquad (10.2)$$

Durch Vergleich mit der experimentell abgeleiteten Gleichung (10.1) (S. 154) ergibt sich die Beziehung

$$\tfrac{2}{3} \cdot N_A E_{kin} = R \cdot T \qquad (10.3)$$

Die **Temperatur**, die bislang eine nicht genau definierte Größe war, kann über Gleichung (10.3) definiert werden: Sie ist eine Größe, die der mittleren kinetischen Energie der Teilchen eines Gases proportional ist.

ideales Gasgesetz:
$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ (10.1)

10.6 Das Dalton-Gesetz der Partialdrücke

In Gemischen von Gasen, die nicht miteinander chemisch reagieren, setzt sich der Gesamtdruck p aus den **Partialdrücken** der einzelnen Komponenten A, B, C, … zusammen:

$$p = p(A) + p(B) + p(C) \ldots$$

Der Partialdruck einer Komponente entspricht dem Druck, den diese Komponente ausüben würde, wenn sie als einziges Gas in gleicher Menge im gleichen Volumen anwesend wäre. Nehmen wir 1 L des Gases A bei 20 kPa Druck und 1 L des Gases B bei 40 kPa Druck und vermischen sie. Wenn das Endvolumen des Gemisches 1 L ist, hat es einen Druck von 60 kPa.

Nach der kinetischen Gastheorie haben die Moleküle von Gas A die gleiche mittlere kinetische Energie wie die von Gas B, da beide die gleiche Temperatur haben. Außerdem geht die kinetische Theorie davon aus, dass sich die Moleküle gegenseitig nicht anziehen, wenn sie nicht miteinander reagieren. Das Vermischen von zwei oder mehr Gasen ändert nichts an der mittleren kinetischen Energie von irgendeinem der Gase. Jedes Gas übt den gleichen Druck aus, den es auch ausüben würde, wenn es alleine im Gefäß wäre.

In einem Gemisch aus $n(A)$ mol eines Gases A und $n(B)$ mol eines Gases B sind $n(A) + n(B)$ mol enthalten. Das Verhältnis von $n(A)$ zu dieser gesamten Stoffmenge nennt man den **Stoffmengenanteil** von A (auch Molenbruch genannt):

$$x(A) = \frac{n(A)}{n(A) + n(B)}$$

Der Partialdruck des Gases A ergibt sich aus seinem Stoffmengenanteil $x(A)$:

$$p(A) = \frac{n(A)}{n(A) + n(B)} \cdot p = x(A) \cdot p$$

Die Summe der Stoffmengenanteile beträgt 1:

$$x(A) + x(B) = 1$$

Beispiel 10.11

Ein Gemisch von 40,0 g Sauerstoff und 40,0 g Helium hat einen Druck von 90,0 kPa. Welcher ist der Sauerstoff-Partialdruck?

$$M(O_2) = 32{,}0\ \text{g/mol} \quad n(O_2) = \frac{40{,}0\ \text{g}}{32{,}0\ \text{g/mol}} = 1{,}25\ \text{mol}$$

$$M(He) = 4{,}00\ \text{g/mol} \quad n(He) = \frac{40{,}0\ \text{g}}{4{,}00\ \text{g/mol}} = 10{,}0\ \text{mol}$$

$$x(O_2) = \frac{n(O_2)}{n(O_2) + n(He)} = \frac{1{,}25\ \text{mol}}{1{,}25 + 10{,}0\ \text{mol}} = 0{,}111$$

$$p(O_2) = p \cdot x(O_2) = 90{,}0 \cdot 0{,}111\ \text{kPa} = 9{,}99\ \text{kPa}$$

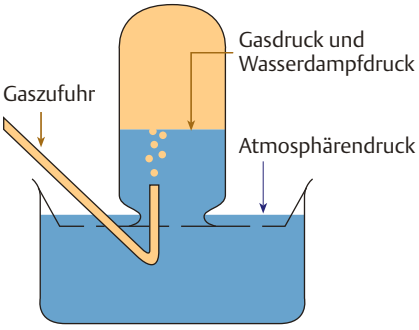


Abb. 10.6 Versuchsanordnung zum Auffangen eines Gases über Wasser.

Gase, die in Wasser schlecht löslich sind, werden häufig über Wasser aufgefangen (Abb. 10.6). Das Gas wird in ein nach unten offenes Gefäß eingeleitet, das zuvor mit Wasser gefüllt wurde; das Gas verdrängt das Wasser und das aufgefangene Gas vermischt sich mit Wasserdampf. Der Gesamtdruck im Gefäß ist gleich dem Atmosphärendruck, wenn der Wasserspiegel innen und außen gleich hoch steht. Der Partialdruck des trockenen Gases ergibt sich dann aus

Tab. 10.1 Dampfdruck von Wasser.

Temperatur/°C	Druck/ kPa	Torr	Temperatur/°C	Druck/ kPa	Torr	Temperatur/°C	Druck/ kPa	Torr
0	0,61	4,6	24	2,98	22,4	60	19,9	149,4
2	0,71	5,3	26	3,36	25,2	65	25,0	187,5
4	0,81	6,1	28	3,78	28,3	70	31,2	233,7
6	0,94	7,0	30	4,24	31,8	75	38,5	289,1
8	1,07	8,0	32	4,75	35,7	80	47,3	355,1
10	1,23	9,2	34	5,32	39,9	85	57,8	433,6
12	1,40	10,5	36	5,94	44,6	90	70,1	525,8
14	1,60	12,0	38	6,63	49,7	95	84,5	633,9
16	1,82	13,6	40	7,38	55,3	100	101,3	760,0
18	2,06	15,5	45	9,58	71,9	105	120,8	906,1
20	2,34	17,5	50	12,3	92,5	110	143,3	1075
22	2,64	19,8	55	15,7	118,0	120	198,5	1489

dem Atmosphärendruck abzüglich des Partialdrucks des Wasserdampfs. Der Dampfdruck über dem Wasser hängt von der Temperatur ab (Tab. 10.1).

Beispiel 10.12

370 mL Sauerstoff wurden über Wasser bei 24 °C und einem Druck von 1005 mbar aufgefangen. Welches Volumen würde der trockene Sauerstoff unter Normbedingungen einnehmen?

1005 mbar sind 100,5 kPa. Der Dampfdruck von Wasser bei 24 °C beträgt 2,98 kPa. Der Partialdruck des Sauerstoffs im Volumen V_1 = 370 mL beträgt p_1 = 100,5 – 2,98 = 97,52 kPa bei der Temperatur T_1 = (273 + 24) K = 297 K.

$$V_2 = \frac{p_1 \cdot V_1}{T_1} \cdot \frac{T_2}{p_2} = \frac{97{,}52\ \text{kPa} \cdot 370\ \text{mL}}{297\ \text{K}} \cdot \frac{273\ \text{K}}{101{,}3\ \text{kPa}} = 327\ \text{mL}$$

10

10.7 Molekülgeschwindigkeiten in Gasen

Im Abschnitt 10.5 haben wir die Gleichung (10.3) abgeleitet (S. 159):

$$R \cdot T = \tfrac{2}{3} N_A \cdot E_{kin} = \tfrac{2}{3} N_A \cdot \frac{m \cdot v^2}{2} = \tfrac{1}{3} M \cdot v^2$$

wobei $N_A \cdot m = M$ die molare Masse des Gases ist. Auflösung nach v ergibt:

$$v = \sqrt{\frac{3\,RT}{M}} \qquad (10.4)$$

In dieser Gleichung ist v die **Wurzel aus dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat**; das ist die Geschwindigkeit eines Moleküls, dessen kinetische Energie dem Mittelwert der kinetischen Energien aller Moleküle im Gas entspricht. Der Wert ist nicht identisch mit dem Mittelwert der Geschwindigkeiten aller Moleküle (der Mittelwert aller v^2 ist nicht gleich dem Quadrat des Mittelwerts aller v). Wir sprechen deshalb bei dem Wert v in Gleichung (10.4) nicht von der mittleren Geschwindigkeit.

Beispiel 10.13

Welche ist die Wurzel aus dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat für H_2-Moleküle bei 0 °C und bei 100 °C?

Bei 0 °C:

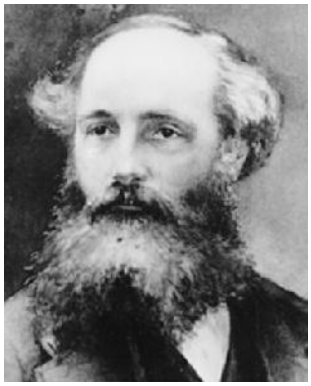
$$v = \sqrt{\frac{3\,RT}{M}} = \sqrt{\frac{3 \cdot 8{,}314 \cdot 10^3\ \text{g m}^2/(\text{s}^2\text{mol K}) \cdot 273\ \text{K}}{2{,}016\ \text{g/mol}}} = 1{,}84 \cdot 10^3\ \text{m/s}$$

Bei 100 °C:

$$v = \sqrt{\frac{3 \cdot 8{,}314 \cdot 10^3\ \text{g m}^2/(\text{s}^2\text{mol K}) \cdot 373\ \text{K}}{2{,}016\ \text{g/mol}}} = 2{,}15 \cdot 10^3\ \text{m/s}$$

Die Wurzel aus dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat für Wasserstoff-Moleküle ist hoch; 6616 km/h bei 0 °C und 7734 km/h bei 100 °C (Beispiel 10.13). Die Diffusion, d. h. die Vermischung zweier Gase, erfolgt allerdings nicht mit diesen Geschwindigkeiten. Zwar bewegen sich die einzelnen Moleküle im Gas so schnell, aber durch zahlreiche Kollisionen mit anderen Molekülen sind sie einer ständigen Richtungsänderung ausgesetzt. Bei Normdruck und 0 °C erfährt ein Wasserstoff-Molekül im Mittel etwa $1{,}4 \cdot 10^{10}$ Stöße pro Sekunde. Die **mitt-**

Es ist beabsichtigt, für die Boltzmann-Konstante $k = R/N_A = 1{,}38065 \cdot 10^{-23}$ J/K einen genauen Zahlenwert festzulegen, der dann zur Definition der SI-Basiseinheiten dient.



AKG Berlin

James Clerk Maxwell
* 1831 Edinburgh
† 1879 Cambridge

Deutsches Museum, München

Ludwig Boltzmann
* 1844 Wien
† 1906 Duino bei Triest

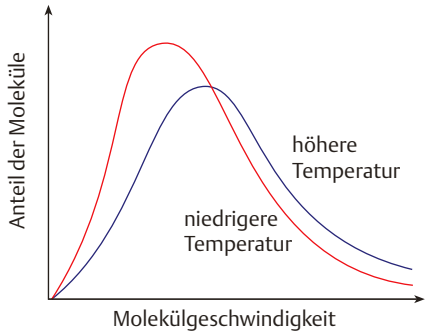


Abb. 10.7 Verteilung der Molekülgeschwindigkeiten in einem Gas.

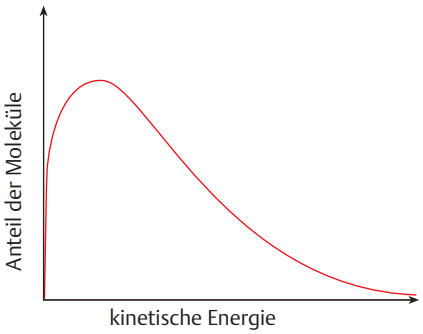


Abb. 10.8 Verteilung der kinetischen Energien in einem Gas.

Gesellschaft Deutscher Chemiker

Thomas Graham
* 1805 Glasgow
† 1869 London

lere freie Weglänge zwischen zwei Stößen beträgt nur 0,13 µm ($0{,}13 \cdot 10^{-3}$ mm).

Bei den zahlreichen Stößen sind die Moleküle ständigen Änderungen ihrer Richtung und ihrer Geschwindigkeit unterworfen. In jedem Augenblick haben einzelne Moleküle sehr unterschiedliche Geschwindigkeiten. Bei der großen Zahl der Moleküle in einer Gasprobe sind aber die Molekülgeschwindigkeiten statistisch in definierter Weise verteilt. Die statistische Verteilung der Geschwindigkeiten in einem Gas nennt man die **Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung**. Für ein gegebenes Gas bei einer gegebenen Temperatur folgt sie einer definierten Funktion; ein Beispiel für zwei Temperaturen ist in Abb. 10.7 gegeben. Der Anteil der Moleküle, die eine bestimmte momentane Geschwindigkeit haben, ist gegen die Geschwindigkeit aufgetragen. Jede Kurve hat ein Maximum, die zugehörige Geschwindigkeit ist diejenige, die am häufigsten vorkommt. Die Anzahl der Moleküle mit sehr kleinen oder mit sehr großen Geschwindigkeiten ist relativ gering.

Bei einer Erhöhung der Temperatur wird die Kurve flacher und dehnt sich in den Bereich höherer Geschwindigkeiten aus, die Anzahl der Moleküle mit hohen Geschwindigkeiten nimmt zu. Durch die Zufuhr von Wärme werden die Moleküle im Mittel schneller. Die Verteilung der kinetischen Energie ist ähnlich (Abb. 10.8); während die Kurve für die Verteilung der Geschwindigkeiten von der Masse der Moleküle abhängt, ist die Kurve für die kinetischen Energien davon unabhängig, sie hängt nur von der Temperatur ab. Ähnliche Verteilungskurven können auch für Flüssigkeiten und für die Schwingungen von Atomen in Feststoffen gezeichnet werden.

10.8 Das Graham-Effusionsgesetz

Nehmen wir zwei Gase A und B, die sich in gleichartigen, getrennten Behältern unter den gleichen Druck- und Temperaturbedingungen befinden. Nach der kinetischen Gastheorie haben die Moleküle beider Gase die gleiche mittlere kinetische Energie:

$$\tfrac{1}{2} m_A \cdot v_A^2 = \tfrac{1}{2} m_B \cdot v_B^2$$

v_A und v_B steht jeweils für die Geschwindigkeit eines Moleküls von A bzw. B, das die mittlere kinetische Energie hat. Durch Umstellung erhalten wir

$$\frac{v_A^2}{v_B^2} = \frac{m_B}{m_A} \quad \text{oder} \quad \frac{v_A}{v_B} = \sqrt{\frac{m_B}{m_A}} = \sqrt{\frac{M(B)}{M(A)}}$$

Wenn jeder Behälter eine gleichartige, sehr kleine Öffnung hat, wird Gas durch diese Öffnungen ausströmen; dieser Vorgang wird **Effusion** genannt. Die Effusionsgeschwindigkeit r, das ist ausströmende Gasmenge pro Zeiteinheit, entspricht der Zahl der Moleküle, die pro Zeiteinheit die Öffnung treffen. Sie hängt direkt von der Geschwindigkeit der Moleküle ab. Schnelle Moleküle erfahren eine schnelle Effusion. Das Verhältnis der Effusionsgeschwindigkeiten beider Gase, r_A/r_B, entspricht dem Verhältnis der Wurzeln der mittleren Geschwindigkeitsquadrate v_A/v_B und ist proportional zu der Wurzel aus dem umgekehrten Verhältnis der Molekülmassen:

$$\frac{r_A}{r_B} = \frac{v_A}{v_B} = \sqrt{\frac{M(B)}{M(A)}}$$

Diese Gleichung ist eine Formulierung für das Graham-Effusionsgesetz, das 1828 – 1833 von Thomas Graham experimentell abgeleitet wurde.

Beispiel 10.14

Welche Molmasse hat ein Gas X, das 0,876 mal so schnell wie $N_2(g)$ effundiert?

$$\frac{r(X)}{r(N_2)} = 0{,}876 = \sqrt{\frac{M(N_2)}{M(X)}} = \sqrt{\frac{28\ g/mol}{M(X)}}$$

$$M(X) = \frac{28}{0{,}876^2}\ g/mol = 36{,}5\ g/mol$$

Die Beziehung kann auch mit den Gasdichten formuliert werden, da die Dichte ρ eines Gases seiner Molmasse M proportional ist. Das leichtere Gas, dessen Moleküle in schnellerer Bewegung sind, wird schneller ausströmen als das schwerere. Wasserstoff effundiert viermal schneller als Sauerstoff.

Das Prinzip hat praktische Bedeutung zur *Trennung von Isotopen*. Im natürlichen Uran sind die Isotope $^{235}_{92}U$ und $^{238}_{92}U$ zu 0,72 % bzw. 99,28 % enthalten. Nur das Isotop $^{235}_{92}U$ ist spaltbar und als Brennstoff in Kernreaktoren (oder in Atombomben) verwendbar. Die Trennung wird mit Hilfe von Uranhexafluorid durchgeführt, das bei 56 °C siedet. Das Uranhexafluorid besteht aus einem Gemisch von $^{235}UF_6$ und $^{238}UF_6$. Dieses Gemisch lässt man als Gas durch eine poröse Trennwand effundieren. Das leichtere $^{235}UF_6$ strömt 1,004 mal schneller hindurch als $^{238}UF_6$, wodurch eine geringe Anreicherung des $^{235}UF_6$ eintritt. Der Effusionsprozess muss tausendfach wiederholt werden, um eine nennenswerte Trennung zu erreichen.

Weitere Eigenschaften von Gasen, die unmittelbar mit den Molekülgeschwindigkeiten zusammenhängen, sind die *Wärmeleitfähigkeit* und die *Schallgeschwindigkeit*. Beide sind umso größer, je geringer die molare Masse des Gases ist.

10.9 Reale Gase

Das ideale Gasgesetz erfasst das Verhalten eines idealen Gases – ein Gas, das die Voraussetzungen der kinetischen Gastheorie erfüllt. Unter gewöhnlichen Druck- und Temperatur-Bedingungen erfüllen reale Gase das ideale Gasgesetz recht gut, bei niedrigen Temperaturen und/oder hohen Drücken jedoch nicht. Betrachten wir ein Mol eines idealen Gases; es gilt $pV/RT = 1$ mol. In Abb. 10.9 ist das tatsächliche Verhältnis pV/RT, der **Kompressibilitätsfaktor**, gegen den Druck bei konstanter Temperatur für verschiedene Gase aufgetragen. Die Kurven realer Gase weichen deutlich von der Geraden $pV/RT = 1$ mol des idealen Gases ab. Für die Abweichung gibt es zwei Gründe:

- **Intermolekulare Anziehungskräfte.** Eine der Voraussetzungen der kinetischen Gastheorie ist das Fehlen von Anziehungskräften zwischen den Molekülen. Solche Anziehungskräfte müssen jedoch existieren, anderenfalls wäre es nicht möglich, Gase zu verflüssigen; intermolekulare Anziehungskräfte halten die Moleküle in einer Flüssigkeit beieinander. Bei gegebenem Druck bewirken intermolekulare Anziehungskräfte eine Verkleinerung des Volumens gegenüber dem Volumen bei idealem Verhalten. Dadurch tendiert das Verhältnis pV/RT zu Werten, die *kleiner* als 1 sind. Je höher der Druck ist, desto mehr rücken die Moleküle aneinander und desto stärker macht sich die intermolekulare Anziehung bemerkbar.
- **Molekularvolumen.** Die kinetische Gastheorie geht von punktförmigen Molekülen aus, die keinen eigenen Raumbedarf haben. Dementsprechend ist nach dem idealen Gasgesetz das Gasvolumen Null, wenn beim absoluten Temperatur-Nullpunkt die molekulare Bewegung zum Stillstand gekommen ist. Die Moleküle realer Gase haben ein eigenes Volumen. Bei Druckerhöhung werden die Abstände zwischen den Molekülen verringert, aber die Moleküle

$$\frac{r_A}{r_B} = \sqrt{\frac{\rho_B}{\rho_A}}$$

Verhältnis der Effusionsgeschwindigkeiten von H_2 und O_2

$$\frac{r(H_2)}{r(O_2)} = \sqrt{\frac{M(O_2)}{M(H_2)}} = \sqrt{\frac{32}{2}} = 4$$

Gas	Wärmeleitfähigkeit
Wasserstoff	0,186 W $m^{-1}K^{-1}$
Helium	0,147 W $m^{-1}K^{-1}$
Luft	0,026 W $m^{-1}K^{-1}$
Argon	0,018 W $m^{-1}K^{-1}$
Krypton	0,009 W $m^{-1}K^{-1}$
Xenon	0,006 W $m^{-1}K^{-1}$

Krypton leitet die Wärme 2,8 mal schlechter als Luft und wird deshalb zwischen die Scheiben in hochwertigen Wärmesolierfenstern eingefüllt. Xenon wäre noch besser, ist aber zu teuer.

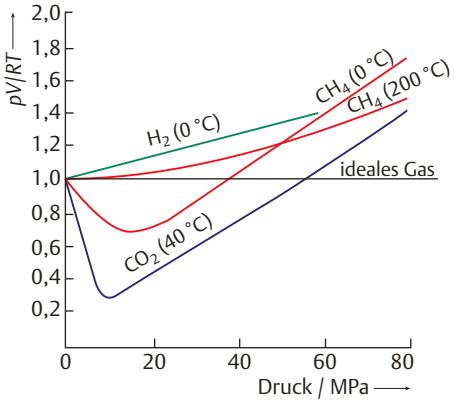


Abb. 10.9 Auftragung von pV/RT gegen p für jeweils 1 Mol verschiedener Gase bei den angegebenen Temperaturen.

selbst können nicht komprimiert werden. Das tatsächliche Gasvolumen ist größer als für ein ideales Gas. Hierdurch tendiert das Verhältnis pV/RT zu Werten, die *größer* als 1 sind. Auch in diesem Fall nehmen die Abweichungen vom idealen Verhalten mit steigendem Druck zu.

Deutsches Museum, München

Johannes Diderik van der Waals
* 1837 Leiden
† 1923 Amsterdam

Die beiden Effekte wirken gegenläufig. Welcher davon dominiert, hängt von den experimentellen Bedingungen ab. Dort, wo in Abb. 10.9 die Kurvenzüge unter dem Wert $pV/RT = 1$ liegen, überwiegt der Einfluss der intermolekularen Anziehung. Wo sie darüber liegen, macht sich das Molekularvolumen stärker bemerkbar. Die Kurve für CO_2 reicht am weitesten unter die Gerade $pV/RT = 1$. Daraus kann man auf größere intermolekulare Anziehungskräfte beim CO_2 als bei den anderen Gasen schließen. Die Kurve für Wasserstoff liegt vollständig über den Geraden, die Anziehungskräfte zwischen H_2-Molekülen sind so gering, dass man bei 0 °C kaum etwas davon feststellen kann.

Aufschlussreich ist der Vergleich der Kurven von Methan (CH_4) bei tiefer und bei hoher Temperatur. Bei 0 °C liegt die Kurve teilweise unter der Geraden $pV/RT = 1$ als Folge der intermolekularen Anziehung. Bei 200 °C liegt die Kurve für dasselbe Gas vollständig über der Geraden. Bei hohen Temperaturen haben die Gasmoleküle hohe kinetische Energien und große Geschwindigkeiten, so dass sich die intermolekulare Anziehung nicht auswirken kann. Die Kurven von Abb. 10.9 zeigen die zunehmende Erfüllung des idealen Gasgesetzes mit abnehmendem Druck und steigender Temperatur.

Die Zustandsgleichung für Gase wurde 1873 von Johannes van der Waals modifiziert, um die genannten Effekte zu berücksichtigen. Die **Van-der-Waals-Gleichung** lautet

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right) \cdot (V - nb) = nRT \qquad (10.5)$$

Tab. 10.2 Van-der-Waals-Konstanten.

	$\frac{a}{\text{kPa} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2}}$	$\frac{b}{\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}}$
H_2	24,7	0,0266
He	3,5	0,0237
N_2	141	0,0391
O_2	138	0,0318
Cl_2	658	0,0562
NH_3	422	0,0371
CO	151	0,0399
CO_2	364	0,0427

Die numerischen Werte für die Konstanten a und b werden experimentell bestimmt. Typische Werte sind in Tab. 10.2 angegeben.

Das Glied n^2a/V^2 wird dem Druck p addiert, um die zwischenmolekularen Anziehungskräfte zu berücksichtigen. Die den Druck verursachenden Kollisionen der Gasmoleküle gegen die Gefäßwand werden geschwächt, weil die Anziehungskräfte die Moleküle zurückhalten. Der gemessene Druck p ist deshalb kleiner als er es ohne die Existenz der Anziehungskräfte wäre. Durch Addition von n^2a/V^2 zum gemessenen Druck erhält man den Ausdruck $(p + n^2a/V^2)$, der dem Druck des idealen Gases entspricht.

n/V ist der Ausdruck einer Konzentration (mol/L). Eines von x Molekülen, die in einem gegebenen Volumen enthalten sind, kann mit $x - 1$ anderen Molekülen in Wechselwirkung treten. Dies gilt für jedes der x Moleküle, so dass insgesamt $\frac{1}{2}x(x-1)$ Wechselwirkungen möglich sind; durch den Faktor $\frac{1}{2}$ wird jede Wechselwirkung nur einmal gezählt, da jeweils zwei Moleküle beteiligt sind. Bei einem großen Wert für x ist $x - 1$ fast gleich x und $\frac{1}{2}x^2$ ist eine gute Näherung für die Zahl der Wechselwirkungen. Deren Zahl ist deshalb proportional zum Quadrat der Konzentration. Die van der Waals-Konstante a ist (einschließlich des Faktors $\frac{1}{2}$) die Proportionalitätskonstante im Korrekturterm n^2a/V^2.

Die Konstante b, multipliziert mit n, wird vom Gesamtvolumen V des Gases abgezogen, um den Volumenanteil der nicht kompressiblen Moleküle zu berücksichtigen. Einem Gasmolekül steht nicht das ganze Gefäßvolumen zur Verfügung, weil andere Moleküle anwesend sind.

10.10 Verflüssigung von Gasen

Wegen der intermolekularen Anziehungskräfte verhalten sich Moleküle so ähnlich, als hätten sie eine klebrige Oberfläche. Wegen der hohen Geschwindigkeiten der Moleküle und wegen der großen Zahl von Stößen können die Moleküle in einem Gas jedoch nicht aneinander haften bleiben. Bei Absenkung der Temperatur nehmen die Molekülgeschwindigkeiten ab und die Stöße werden weniger heftig; die Moleküle können aneinander haften bleiben. Ähnlich wirkt eine Erhöhung des Drucks; die Moleküle sind weniger weit voneinander entfernt und die Anziehungskräfte werden deshalb wirksamer. Bei Druckerhöhung und/oder Temperaturerniedrigung weicht das Gas immer mehr vom idealen Verhalten ab und wird schließlich flüssig.

Je höher die Temperatur, desto höher ist der benötigte Druck, um ein Gas zu verflüssigen (Tab. 10.3). Für jedes Gas gibt es eine Temperatur, oberhalb der es sich nicht mehr verflüssigen lässt, gleichgültig wie hoch der angewandte Druck ist. Die zugehörige Temperatur heißt **kritische Temperatur**. Der **kritische Druck** ist der Mindestdruck, der zur Verflüssigung des Gases bei seiner kritischen Temperatur benötigt wird. Die kritischen Konstanten für einige Gase sind in Tab. 10.4 aufgeführt.

Die kritische Temperatur zeigt die Stärke der intermolekularen Anziehungskräfte eines Stoffes an. Bei geringen Anziehungskräften liegt die kritische Temperatur tief; bei Temperaturen darüber ist die Molekularbewegung zu heftig, um die Moleküle im flüssigen Zustand aneinander haften zu lassen. Die Substanzen in Tab. 10.4 sind nach steigender kritischer Temperatur geordnet; die intermolekularen Anziehungskräfte, die sich auch in der Konstanten *a* in Tab. 10.2 widerspiegeln, nehmen in der gleichen Reihenfolge zu. Beim Helium sind die Anziehungskräfte besonders schwach, es kann nur unterhalb von 5,3 K als Flüssigkeit vorkommen. Die starken Anziehungskräfte zwischen Wasser-Molekülen lassen den flüssigen Zustand beim Wasser bis 647,2 K zu. Aus den kritischen Konstanten können die Konstanten der van der Waals-Gleichung abgeleitet werden.

Wie aus Tab. 10.4 zu ersehen, können etliche Gase nur verflüssigt werden, wenn sie auf Temperaturen unterhalb von Raumtemperatur (~295 K) abgekühlt werden. Um Gase abzukühlen, macht man sich den **Joule-Thomson-Effekt** zunutze. Wenn man den Druck in einem komprimierten Gas verringert, expandiert es und kühlt sich dabei ab. Bei der Expansion wird Arbeit gegen die intermolekularen Anziehungskräfte geleistet. Die Energie zu dieser Arbeitsleistung wird der kinetischen Energie der Moleküle entnommen, weshalb sich das Gas abkühlt. Der Effekt wurde 1852 – 1862 von James Joule und William Thomson (Lord Kelvin) untersucht. Bei der Luftverflüssigung nach dem *Linde-Verfahren* (Abb. 10.10) wird Luft zunächst komprimiert, wobei sie sich erwärmt. Nach dem Abkühlen der komprimierten Luft mit Kühlwasser lässt man sie auf Normaldruck expandieren, wobei sie sich weiter abkühlt. Diese Kaltluft dient nun zum Vorkühlen der komprimierten Luft, die dann nach der Expansion noch kälter wird, bis sie schließlich flüssig wird.

Die kritischen Temperaturen haben eine große Bedeutung für den Umgang mit komprimierten Gasen, die in stählernen Druckbehältern im Handel sind. Liegt die kritische Temperatur des Gases oberhalb von Raumtemperatur, liegt das Gas im Druckbehälter in flüssiger Form vor („Flüssiggas“). Der Druck im Behälter ist dann vergleichsweise niedrig. Beispielsweise ist Ammoniak in Druckbehältern flüssig; sein Druck beträgt bei 20 °C 857 kPa (8,57 bar) und ist unabhängig vom Füllungsgrad. Gase mit kritischen Temperaturen unterhalb von Raumtemperatur sind im Druckbehälter gasförmig. Der Behälter wird mit hohem Druck befüllt, üblich sind 20 bis 30 MPa (200 – 300 bar). Bei Entnahme des Gases sinkt der Druck im Behälter kontinuierlich.

Tab. 10.3 Benötigter Druck, um Kohlendioxid je nach Temperatur zu verflüssigen (Dampfdruck von flüssigem CO_2).

Temperatur /°C	Druck /MPa
–50	0,68
–30	1,43
–10	2,64
10	4,50
20	5,72
30	7,21
31	7,38 (krit. Druck)

Tab. 10.4 Kritische Daten einiger Substanzen.

Substanz	kritische Temperatur /K	kritischer Druck /MPa
He	5,3	0,229
H_2	33,3	1,30
N_2	126,1	3,39
CO	134,0	3,55
O_2	154,4	5,04
CH_4	190,2	4,62
CO_2	304,2	7,38
NH_3	405,6	11,30
H_2O	647,2	22,05

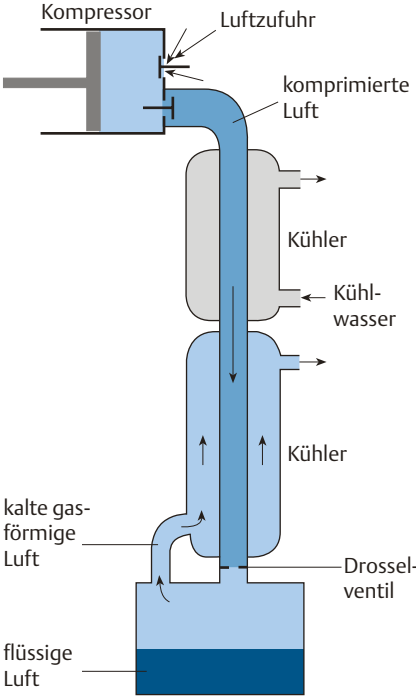


Abb. 10.10 Luftverflüssigung nach Linde.

Übungsaufgaben

(Lösungen s. S. 643)

Gasgesetze

10.1 Eine Gasprobe hat ein Volumen von 650 mL bei 160 kPa. Die Temperatur wird konstant gehalten.
a. Welches Volumen hat die Probe bei 200 kPa?
b. Welcher ist der Druck, wenn das Volumen 1000 mL beträgt?
c. Welcher ist der Druck bei einem Volumen von 500 mL?

10.2 Eine Gasprobe hat bei 50 °C ein Volumen von 2,50 L. Der Druck wird konstant gehalten.
a. Welches Volumen hat das Gas bei –10 °C?
b. Welches Volumen hat es bei 180 °C?
c. Bei welcher Temperatur nimmt das Gas ein Volumen von 1,25 L ein?
d. Bei welcher Temperatur sind es 2750 mL?

10.3 Ein Behälter enthält ein Gas mit 1,50 bar bei 20 °C.
a. Welcher Druck herrscht bei 60 °C?
b. Welcher Druck herrscht bei 400 °C?
c. Bei welcher Temperatur beträgt der Druck 30,0 bar?
d. Bei welcher Temperatur sind es 100 kPa?

10.4 Ein Gasthermometer enthält 250 mL Gas bei 0 °C und 101 kPa. Um wie viel mL nimmt das Volumen pro Grad Celsius Temperaturerhöhung zu, wenn der Druck der gleiche bleibt?

10.5 Ein McLeod-Manometer dient zum Messen sehr niedriger Drücke. Eine 250-mL-Probe aus dem Niederdrucksystem wird im McLeod-Manometer auf ein Volumen von 52,5 µL und einen Druck von 3,55 kPa komprimiert. Welcher Druck herrscht im System?

10.6 Ergänzen Sie die fehlenden Zahlen in folgender Tabelle von Zustandsgrößen eines idealen Gases.

p	*V*	*n*	*T*
2,00 bar	...	1,50 mol	100 °C
60,0 kPa	1,00 L	...	100 K
445 kPa	50,0 mL	10,5 mmol	...
...	1,25 L	2,60 mol	75 °C
500 mbar	...	0,600 mol	120 °C
0,150 MPa	3,52 m^3	...	60 °C
263 Pa	...	34,0 mmol	1,00 kK

10.7 Eine Gasprobe nimmt bei Normbedingungen 650 mL ein. Welches Volumen nimmt sie bei 100 °C und 500 kPa ein?

10.8 Proben eines idealen Gases sind durch die folgenden Zustandsgrößen charakterisiert. Welches Volumen nehmen die Proben bei Normbedingungen ein?

	p	*V*	*T*
a.	57,5 kPa	2,50 L	25 °C
b.	2,44 kbar	170 mL	350 K
c.	0,921 bar	420 mL	–78 °C

10.9 Proben eines idealen Gases liegen unter den folgenden Anfangsbedingungen p_1, V_1, T_1 vor. Berechnen Sie die fehlenden Zustandsgrößen p_2, V_2 oder T_2, nachdem die Proben auf diese Endbedingungen gebracht wurden.

	p_1	V_1	T_1	p_2	V_2	T_2
a.	75,0 kPa	750 mL	75 °C	100 kPa	1,00 L	...
b.	125 kPa	1,00 L	25 °C	...	4,00 L	200 °C
c.	950 mbar	2,40 L	340 K	1,08 bar	...	40 °C

10.10 Welches Volumen nehmen 5,00 g N_2O(g) bei 50 °C und 12,0 bar ein?

10.11 Welches Volumen nehmen 16,0 g O_2(g) bei 10 °C und 50 kPa ein?

10.12 Welche ist die Masse von 250 mL Cl_2(g) bei 25 °C und 350 mbar?

10.13 Welche Dichte hat CH_4(g) bei 25 °C und 150 kPa?

10.14 Welche Dichte hat SO_2(g) bei 100 °C und 75 kPa?

10.15 Bei welchem Druck hat Ar(g) eine Dichte von 1,00 g/L wenn die Temperatur –10 °C ist?

10.16 Ein Gas hat eine Dichte von 0,645 g/L bei 65 °C und 89,8 kPa. Welche molare Masse hat das Gas?

10.17 Ein Gas hat eine Dichte von 1,60 g/L bei 37 °C und 1,37 bar. Welche molare Masse hat das Gas?

Avogadro-Gesetz

10.18 Cyanwasserstoff, HCN(g), ein sehr giftiges Gas, wird bei hohen Temperaturen an einem Katalysator nach folgender Reaktion hergestellt:

$2\,CH_4(g) + 3\,O_2(g) + 2\,NH_3(g) \rightarrow 2\,HCN(g) + 6\,H_2O(g)$

Wie viel Liter $CH_4(g)$, $O_2(g)$ und $NH_3(g)$ werden benötigt und wie viel Liter $H_2O(g)$ werden erzeugt, wenn 15,0 L HCN(g) hergestellt werden? Nehmen Sie an, dass alle Volumina unter den gleichen Druck-Temperatur-Bedingungen gemessen werden.

10.19 Ammoniak, $NH_3(g)$, reagiert an einem Pt-Katalysator mit $O_2(g)$ zu NO(g) und $H_2O(g)$. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung. Welches Volumen NO(g) kann aus 16,0 L $NH_3(g)$ und 16,0 L $O_2(g)$ erhalten werden? Alle Volumina werden bei gleichem Druck und gleicher Temperatur gemessen.

10.20 In einem Gemisch aus 0,900 L $NH_3(g)$ und 1,200 L $Cl_2(g)$ findet folgende Reaktion statt:

$2\,NH_3(g) + 3\,Cl_2(g) \rightarrow N_2(g) + 6\,HCl(g)$

Geben Sie die Volumenanteile aller am Ende der Reaktion vorhandenen Substanzen an.

10.21 Bei der Reaktion von $NH_3(g)$ mit $F_2(g)$ an einem Cu-Katalysator entsteht $NF_3(g)$ und $NH_4F(s)$. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung. Wie viel mL $NH_3(g)$ und $F_2(g)$ werden benötigt, um 50 mL $NF_3(g)$ bei einer Ausbeute von 65,0 % zu erhalten? Alle Volumina werden bei den gleichen Bedingungen gemessen.

10.22 Berechnen Sie mit Hilfe des Avogadro-Gesetzes die Dichte von $N_2O(g)$ und von $SF_6(g)$ bei Normbedingungen.

10.23

a. Berechnen Sie mit Hilfe des Avogadro-Gesetzes die Molmasse eines Gases, das bei Normbedingungen eine Dichte von 5,710 g/L hat.
b. Tun Sie das gleiche für ein Gas der Dichte 0,901 g/L.

10.24 Der Arbeitsplatzgrenzwert für $SO_2(g)$ in Luft ist 2,5 mg/m^3.

a. Wie viel Mol SO_2 sind das pro m^3?
b. Welchen Partialdruck hat das SO_2 bei dieser Konzentration bei 20 °C?

Stöchiometrie und Gasvolumina

10.25 Calciumhydrid, $CaH_2(s)$, reagiert mit Wasser zu $H_2(g)$ und $Ca(OH)_2(aq)$.

a. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung.
b. Wie viel Gramm $CaH_2(s)$ werden benötigt, um 3,00 L $H_2(g)$ bei Normbedingungen zu erhalten?

10.26 Calciummetall, Ca(s), reagiert mit Wasser zu $H_2(g)$ und $Ca(OH)_2(aq)$.

a. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung.
b. Wie viel Gramm Ca(s) werden benötigt, um 3,00 L $H_2(g)$ bei Normbedingungen zu erhalten? Vergleichen Sie das Ergebnis mit dem von Aufgabe 10.25.

10.27 Aluminiumcarbid, $Al_4C_3(s)$, reagiert mit Wasser zu $CH_4(g)$ und $Al(OH)_3(s)$.

a. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung.
b. Welches Volumen CH_4 erhält man bei 35 °C und 78,5 kPa aus 250 mg $Al_4C_3(s)$?

10.28 Bei der in Aufgabe 10.21 angegebenen Reaktion werden 350 mL $NH_3(g)$ und 250 mL $F_2(g)$ unter Normbedingungen eingesetzt. Welche ist die theoretische Ausbeute an NF_3 in Gramm?

10.29 Bei der Verbrennung von 120 mL einer gasförmigen Verbindung, die nur aus Wasserstoff und Kohlenstoff besteht, werden 900 mL $O_2(g)$ benötigt und 600 mL $CO_2(g)$ und 483 mg $H_2O(l)$ erhalten. Alle Messungen werden bei Normbedingungen durchgeführt.

a. Berechnen Sie die Stoffmenge jeder beteiligten Verbindung.
b. Ermitteln Sie daraus die Koeffizienten für die Reaktionsgleichung.
c. Ermitteln Sie die Formel der Verbindung und formulieren Sie die Reaktionsgleichung.

10.30 Magnesium und Aluminium reagieren mit Säuren:

$Mg(s) + 2\,H^+(aq) \rightarrow H_2(g) + Mg^{2+}(aq)$

$2\,Al(s) + 6\,H^+(aq) \rightarrow 3\,H_2(g) + 2\,Al^{3+}(aq)$

Aus 12,50 g einer Mg/Al-Legierung werden 14,34 L $H_2(g)$ bei Normbedingungen erhalten. Wie viel Prozent Al enthält die Legierung?

Partialdrücke

10.31 Ein Gemisch von 0,560 g $O_2(g)$ und 0,560 g $N_2(g)$ hat einen Druck von 60,0 kPa. Welchen Partialdruck hat jedes Gas?

10.32 In einem Gasgemisch hat $CH_4(g)$ einen Partialdruck von 22,5 kPa und $C_2H_6(g)$ einen von 16,5 kPa.

a. Welcher ist der Stoffmengenanteil jedes Gases?
b. Wenn das Gemisch bei 35 °C 9,73 L einnimmt, wie viel Mol sind im Ganzen in dem Gemisch?
c. Wie viel Gramm sind von jedem Gas vorhanden?

10.33 Eine Probe von 500 mL Gas wird über Wasser bei 30 °C und einem Barometerdruck von 102,3 kPa aufgefangen. Welches Volumen würde das trockene Gas bei 100 °C und 101,3 kPa einnehmen?

10.34 Eine Probe von 650 mL Gas wird über Wasser bei 70 °C und einem Barometerdruck von 996 mbar aufgefangen. Nachdem das Gas getrocknet und in einen 750-mL-Behälter überführt wurde, hat es 27 °C. Welcher Druck herrscht in dem Behälter?

Kinetische Gastheorie, Graham-Gesetz

10.35 Berechnen Sie die Wurzel aus dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat von:
a. N_2-Molekülen bei 100 K
b. N_2-Molekülen bei 500 K
c. CO_2-Molekülen bei 650 K

10.36 Bei welcher Temperatur ist die Wurzel aus dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat von N_2O-Molekülen gleich derjenigen von N_2-Molekülen bei 300 K?

10.37 Vergleichen Sie die Effusionsgeschwindigkeit von $N_2O(g)$ mit der von $N_2(g)$.

10.38 Ein Gas X effundiert 0,629 mal so schnell wie O_2 bei den gleichen Bedingungen. Welche Molmasse hat X?

10.39 Ein Gas Z effundiert 1,05 mal schneller als $SO_2(g)$ unter gleichen Bedingungen. Welche Molmasse hat Z?

10.40 Bei 25 °C und 50,0 kPa hat $N_2(g)$ eine Dichte von 0,565 g/L. Die Effusionsgeschwindigkeit von $N_2(g)$ durch einen Apparat ist 9,50 mL/s.
a. Welche Dichte hat ein Gas, das mit 6,28 mL/s bei den gleichen Bedingungen effundiert?
b. Welche Molmasse hat das Gas?

10.41 Berechnen Sie die Dichte eines Gases bei Normbedingungen, wenn ein gegebenes Volumen des Gases durch einen Apparat in 5,00 min effundiert und das gleiche Volumen Sauerstoff (O_2) bei gleichen Bedingungen in 6,30 min durch den Apparat strömt.

Reale Gase

10.42 Berechnen Sie den Druck, den 1,000 mol $O_2(g)$ in einem Volumen von 1,000 L bei 0 °C ausübt:
a. nach dem idealen Gasgesetz.
b. nach der van der Waals-Gleichung.
c. Führen Sie die gleiche Berechnung für 1,000 mol $O_2(g)$ in 10,000 L bei 0 °C durch.
d. Führen Sie die gleiche Berechnung für 1,000 mol $O_2(g)$ in 1,000 L bei 127 °C durch.
e. Vergleichen Sie die Ergebnisse.

Zusatzaufgaben

10.43 Ein 10-L-Zylinder ist mit Helium bei 150 bar gefüllt. Wie viele Luftballons mit einem Inhalt von 1,50 L können damit aufgeblasen werden? Der Druck in den Luftballons beträgt 1,00 bar und in dem Zylinder bleibt ein Restdruck von 1,00 bar.

10.44 Welche Last (einschließlich seines eigenen Gewichts) kann ein Ballon von 12 m^3 Inhalt tragen, der mit Helium gefüllt ist? Das Helium und die umgebende Luft haben einen Druck von 95,0 kPa bei 15 °C. Mittlere Molmasse von Luft: 28,9 g/mol.

10.45 Die vollständige Verbrennung von Octan verläuft nach

$$2\,C_8H_{18}(g) + 25\,O_2(g) \rightarrow 16\,CO_2(g) + 18\,H_2O(g)$$

Welches Gasvolumen entsteht bei der Verbrennung von 0,650 g C_8H_{18} bei 450 °C und 12,5 bar?

10.46 Bei der Verbrennung von 0,430 g einer Verbindung, die nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff besteht, entstehen 672 mL $CO_2(g)$ (Normbedingungen) und 0,630 g H_2O. Die 0,430 g der gasförmigen Probe nehmen 156 mL bei 50 °C und 861 mbar ein. Welche ist die Molekülformel der Verbindung?

10.47 Ein Mol $N_2O_4(g)$ wurde in einen Behälter gebracht, in dem es teilweise dissoziiert:

$$N_2O_4(g) \rightarrow 2\,NO_2(g)$$

Das entstehende Gemisch (N_2O_4 und NO_2) nimmt 45,17 L bei 101,3 kPa und 65 °C ein.
a. Ermitteln Sie mit der Zustandsgleichung für ideale Gase die gesamte Stoffmenge im Behälter
b. Wie viel mol N_2O_4 und NO_2 sind vorhanden?
c. Welche sind die Stoffmengenanteile im Gemisch?
d. Welche sind die Partialdrücke von $NO_2(g)$ und $N_2O_4(g)$?

11 Flüssigkeiten

Zusammenfassung

In kondensierten Phasen (Flüssigkeiten oder Feststoffe) werden Moleküle durch intermolekulare Anziehungskräfte zusammengehalten. *Dipol-Dipol-Anziehungen* bestehen zwischen Molekülen, die ein permanentes Dipolmoment haben. *London-Kräfte*, die stets vorhanden sind, beruhen auf der Anziehung zwischen momentanen Dipolen, die durch die Bewegung der Elektronen zustande kommen. Eine besonders starke intermolekulare Anziehung findet man bei *Wasserstoff-Brücken*, bei denen ein H-Atom mit hoher δ^+-Partialladung (weil es an ein elektronegatives Atom gebunden ist) von einem einsamen Elektronenpaar eines kleinen, elektronegativen Atoms (vor allem N, O oder F) angezogen wird.

In einer Flüssigkeit haften die Moleküle aneinander, sind aber in so heftiger Bewegung, dass keine regelmäßige Anordnung der Moleküle zustande kommen kann. In einem Feststoff hat jedes Molekül eine fixierte Position im Raum; die Bewegung der Moleküle beschränkt sich auf Schwingungen um diese Positionen.

Die zuzuführende Energie, um ein Mol einer Flüssigkeit bei gegebener Temperatur zu verdampfen, ist die *molare Verdampfungsenthalpie*. Der *Dampfdruck* einer Flüssigkeit ist der Druck des Dampfes, der mit der Flüssigkeit bei gegebener Temperatur im Gleichgewicht steht. Der *Siedepunkt* ist die Temperatur, bei der der Dampfdruck dem äußeren Atmosphärendruck entspricht.

Der *normale Gefrierpunkt* ist die Temperatur, bei der ein Feststoff und eine Flüssigkeit unter einem Gesamtdruck von 101,3 kPa miteinander im Gleichgewicht stehen. Bei der Umwandlung von einem Mol einer Flüssigkeit in einen kristallinen Feststoff wird die *molare Kristallisationsenthalpie* freigesetzt. Festkörper haben im Allgemeinen einen kleineren Dampfdruck als Flüssigkeiten.

Ein *Zustandsdiagramm* (*Phasendiagramm*) ist eine graphische Darstellung der Existenzbereiche der verschiedenen Phasen in Abhängigkeit von Druck und Temperatur. Man kann ihm entnehmen, unter welchen Bedingungen es zu Phasenumwandlungen kommt.

Je geringer der Abstand zwischen zwei Molekülen ist, desto stärker wirken die intermolekularen Anziehungskräfte zwischen ihnen. Beim Abkühlen eines Gases nimmt die kinetische Energie der Moleküle ab und die Moleküle können aneinander haften bleiben; das Gas kondensiert zu einer Flüssigkeit, wenn die Temperatur tief genug ist. Auch in der Flüssigkeit sind alle Moleküle noch in ständiger Bewegung, weil sie aber wie klebrige Kugeln aneinanderhängen, ist die Bewegungsfreiheit eingeschränkt.

Bei weiterer Abkühlung nimmt die kinetische Energie der Moleküle weiter ab und die Flüssigkeit erstarrt schließlich zu einem Feststoff. Im Feststoff nehmen die Moleküle feste Positionen im Raum ein, ihre Bewegung beschränkt sich auf Schwingungen um diese fixierten Positionen.

In einem Gas ist die kinetische Energie der Moleküle hoch, und die intermolekularen Anziehungskräfte sind von untergeordneter Bedeutung. Bei der kinetischen Gastheorie werden sie vernachlässigt. In einem Feststoff dominiert dagegen der Einfluss der Anziehungskräfte, die kinetische Energie der Teilchen kann sie nicht überwinden. Der Aufbau kristalliner Feststoffe ist gut charakterisiert. Der Zwischenzustand, der flüssige Zustand, ist theoretisch weniger gut erfassbar.

Übersicht

11.1 Intermolekulare Anziehungskräfte · *170*
11.2 Wasserstoff-Brücken · *172*
11.3 Der flüssige Zustand · *173*
11.4 Verdampfung · *174*
11.5 Dampfdruck · *175*
11.6 Siedepunkt · *176*
11.7 Verdampfungsenthalpie · *176*
11.8 Gefrierpunkt und Schmelzpunkt · *177*
11.9 Dampfdruck von Festkörpern · *178*
11.10 Zustandsdiagramme · *178*

Übungsaufgaben · *180*

Schlüsselworte (s. Glossar)

Dipol-Dipol-Kräfte
London-Kräfte (Dispersionskräfte)
van der Waals-Kräfte
(intermolekulare Kräfte)

Wasserstoff-Brücken
Clathrat

Viskosität
Oberflächenspannung

Dampfdruck
Siedepunkt

Verdampfungs- und
Kondensationsenthalpie

Gefrier- und Schmelzpunkt
Kristallisations- und Schmelzenthalpie
Sublimation
Sublimationsenthalpie

Zustandsdiagramm
Tripelpunkt
Kritischer Punkt

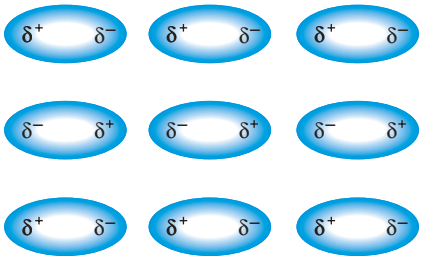


Abb. 11.1 Orientierung von polaren Molekülen in einem Kristall.

11

Das elektrische Diplomoment μ ist die Folge einer räumlichen Ladungstrennung. Hat ein Molekül ein Dipolmoment, dann fallen der Schwerpunkt der negativen Ladungen aller Elektronen und aller positiven Ladungen der Atomkerne nicht zusammen.
μ hat die Dimension Ladung · Abstand und die Einheit Coulomb · Meter (C · m).
Eine ältere Einheit für das Dipolmoment ist das *Debye* = $3{,}336 \cdot 10^{-30}$ C · m.

11.1 Intermolekulare Anziehungskräfte

In Molekülen werden die Atome durch kovalente Bindungen zusammengehalten. Die in einer Flüssigkeit oder in einem Feststoff wirksamen Kräfte zwischen den Molekülen können verschiedener Art sein.

Dipol-Dipol-Kräfte wirken zwischen polaren Molekülen. Moleküle dieser Art besitzen ein Dipolmoment und ordnen sich in einem elektrischen Feld (vgl. S. 118). Dipol-Dipol-Kräfte werden durch die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den negativen und positiven Polen der Dipole hervorgerufen. Polare Moleküle ordnen sich in einem Kristall in einer Art, welche die Dipol-Dipol-Kräfte widerspiegelt (Abb. 11.1).

Mit Hilfe der Elektronegativitätsdifferenzen zwischen Atomen kann man bei zweiatomigen Molekülen das Ausmaß der Polarität sowie die Position des negativen und des positiven Pols abschätzen (vgl. S. 120). Um die Polarität eines mehratomigen Moleküls vorauszusagen, muss man seine Struktur, die Polaritäten der Bindungen und die Lage der einsamen Elektronenpaare berücksichtigen.

Vergleichen wir die Moleküle von Methan (CH_4), Ammoniak (NH_3) und Wasser (H_2O) (Abb. 11.2). Das Dipolmoment μ eines Moleküls ergibt sich aus den individuellen Dipolmomenten der Bindungen und der einsamen Elektronenpaare. Bei jedem der drei Moleküle ist das Zentralatom elektronegativer als die daran gebundenen H-Atome. Das negative Ende von jedem Bindungsdipol weist zum Zentralatom. In der tetraedrischen Anordnung des CH_4-Moleküls addieren sich die Dipolmomente der vier C—H-Bindungen zu einem Gesamtdipolmoment von null (vektorielle Addition); das Methan-Molekül ist nicht polar, es hat kein Dipolmoment. Der Schwerpunkt der positiven Ladungen der vier Dipole fällt mit dem Schwerpunkt der negativen Ladungen zusammen.

Das trigonal-pyramidale NH_3-Molekül ist polar, sein Dipolmoment beträgt $4{,}97 \cdot 10^{-30}$ C · m. Die negativen Pole der drei polaren Bindungen weisen zum N-Atom; zusammen mit dem Beitrag des einsamen Elektronenpaares ergibt sich ein Moleküldipol, dessen negativer Pol in Richtung der Pyramidenspitze und dessen positiver Pol in Richtung der Mitte der Pyramidenbasis gerichtet ist. Ähnlich ist die Situation beim Wasser-Molekül, das ein Dipolmoment von $6{,}18 \cdot 10^{-30}$ C · m hat. Die polaren Bindungen und die einsamen Elektronenpaare tragen zu einem Dipol bei, dessen negatives Ende zum O-Atom und dessen positives Ende auf den Mittelpunkt zwischen den H-Atomen weist.

Den Einfluss eines einsamen Elektronenpaares auf das Dipolmoment eines Moleküls lässt sich am Beispiel des Stickstofftrifluorids, NF_3, erkennen. Das NF_3-Molekül ist wie das NH_3-Molekül aufgebaut (Abb. 11.3), aber die Polarität der Bindungen ist umgekehrt, da die F-Atome elektronegativer sind als das N-Atom. Das NF_3-Molekül hat ein Dipolmoment von $0{,}80 \cdot 10^{-30}$ C · m, ein Wert, der

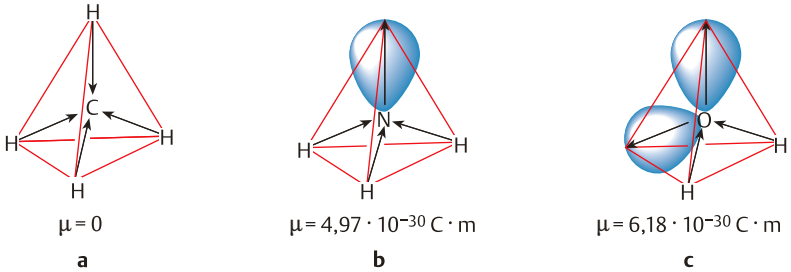


Abb. 11.2 Analyse der Polarität des Methan- (a), Ammoniak- (b) und Wasser-Moleküls (c). Die Orientierung einzelner Dipole im Molekül ist durch Pfeile symbolisiert (Minuspol in Richtung der Pfeilspitze). Das Gesamtdipolmoment ergibt sich durch vektorielle Addition der Einzeldipolmomente.

angesichts der hohen Polarität der N—F-Bindungen erstaunlich niedrig ist. Die N—F-Bindungsdipole addieren sich zu einem Dipol, dessen negatives Ende in Richtung der Mitte der Pyramidenbasis weist; der Beitrag des einsamen Elektronenpaares ist genau entgegengesetzt und reduziert die Gesamtpolarität des Moleküls.

Zwischen unpolaren Molekülen, die über kein permanentes Dipolmoment verfügen, müssen ebenfalls intermolekulare Kräfte existieren. Anderenfalls wäre nicht zu erklären, dass auch unpolare Verbindungen flüssig und fest werden können. Solche Kräfte wurden 1873 von Johannes van der Waals postuliert (vgl. Abschnitt 10.9, S. 163). Eine Erklärung dafür wurde 1930 von Fritz London gegeben. Die Bezeichnung der Kräfte wird nicht einheitlich gehandhabt; der Begriff *van der Waals*-Kräfte wird zuweilen für intermolekulare Kräfte allgemein, manchmal auch nur für die London-Kräfte allein benutzt.

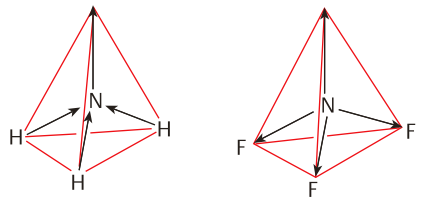
Bei der Erklärung der **London-Kräfte** oder **Dispersionskräfte** wird die Bewegung der Elektronen betrachtet. Die Elektronenwolke eines Moleküls kann zu einem gegebenen Zeitpunkt verformt sein, wobei ein momentaner Dipol im Molekül entsteht, bei dem ein Teil des Moleküls etwas negativer ist als der Rest. Einen Augenblick später hat sich durch die Bewegung der Elektronen die Orientierung des Dipols geändert. Die Richtungsänderung der momentanen Dipole erfolgt sehr schnell (Elektronen haben eine hohe Beweglichkeit); im zeitlichen Mittel heben sie sich auf, so dass ein unpolares Molekül kein permanentes Dipolmoment hat.

Die fluktuierenden, momentanen Dipole eines Moleküls induzieren genauso ausgerichtete Dipole in benachbarten Molekülen. Die entsprechende Bewegung der Elektronen zwischen benachbarten Molekülen erfolgt synchron (Abb. 11.4). Die Anziehungsskräfte zwischen den momentanen Dipolen machen die London-Kräfte aus. Die stärksten London-Kräfte treten zwischen großen, vielatomigen Molekülen auf, die ausgedehnte und leicht polarisierbare Elektronenwolken besitzen.

Da alle Moleküle über Elektronen verfügen, treten die London-Kräfte immer auf, auch zwischen polaren Molekülen. Bei nichtpolaren Molekülen sind die London-Kräfte die einzigen vorhandenen zwischenmolekularen Kräfte. Tab. 11.1 gibt einen Eindruck von der Größenordnung und dem Anteil der London-Kräfte bei Molekül-Verbindungen.

Wasserstoff-Brücken beruhen auf einer speziellen Art von Dipol-Dipol-Wechselwirkung, die im nächsten Abschnitt diskutiert wird; sie sind für das große Ausmaß der Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Molekülen von Wasser und Ammoniak verantwortlich.

Die Dipolmomente der in Tab. 11.1 aufgeführten Moleküle nehmen in der angegebenen Reihenfolge zu. Die London-Kräfte hängen von der Größe der Moleküle und der Zahl der Elektronen ab. Das größte aufgeführte Molekül ist



$\mu = 4{,}97 \cdot 10^{-30}$ C · m $\quad$ $\mu = 0{,}80 \cdot 10^{-30}$ C · m

a $\quad$ **b**

Abb. 11.3 Vergleich der Dipolrichtungen im Ammoniak- (a) und im Stickstofftrifluorid-Molekül (b) (Pfeilspitzen weisen in Richtung der Minuspole der Einzeldipole).

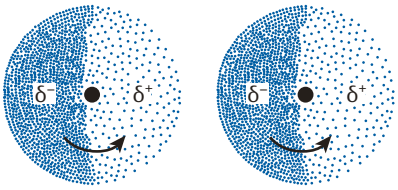
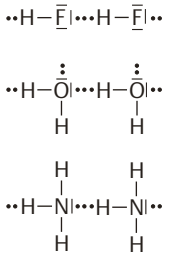


Abb. 11.4 Momentane, fluktuierende Dipole benachbarter Teilchen.

Tab. 11.1 Intermolekulare Anziehungsenergien in einigen Molekül-Kristallen.

Molekül	Dipolmoment · 10^{30} C · m	Anziehungsenergie kJ · mol^{-1}		Schmelzpunkt K	Siedepunkt K
		Dipol-Dipol	London		
CO	0,4	0,0004	8,74	74	82
HI	1,4	0,025	27,9	222	238
HBr	2,7	0,69	21,9	185	206
HCl	3,6	3,31*	16,8	158	188
NH_3	5,0	13,3*	14,7	195	240
H_2O	6,2	36,4*	9,0	273	373

* Wasserstoff-Brücken



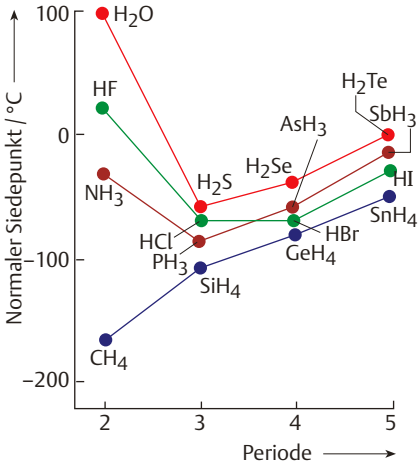


Abb. 11.5 Siedepunkte der Wasserstoff-Verbindungen der Elemente der 4., 5., 6. und 7. Hauptgruppe.

HI, es zeigt die größten London-Kräfte. HCl ist polarer als HI, die Dipol-Dipol-Wechselwirkung ist bei HCl größer als bei HI. Der Beitrag der London-Kräfte ist bei HI aber so viel größer als bei HCl, dass insgesamt eine stärkere Anziehung zwischen HI- als zwischen HCl-Molekülen besteht. HI hat somit einen höheren Siedepunkt als HCl.

11.2 Wasserstoff-Brücken

Die intermolekularen Anziehungskräfte in bestimmten Wasserstoff-Verbindungen sind ungewöhnlich stark. In den betreffenden Verbindungen sind Wasserstoff-Atome an kleine, sehr elektronegative Atome gebunden. Das elektronegative Atom übt eine starke Anziehung auf die Elektronen der Bindung aus und erzeugt einen beträchtlichen δ^+-Ladungsanteil am Wasserstoff-Atom. Im Extremfall verbleibt das Wassertoff-Atom als fast nicht abgeschirmtes Proton.

Das Wasserstoff-Atom eines Moleküls und ein einsames Elektronenpaar am elektronegativen Atom eines anderen Moleküls ziehen sich gegenseitig an und bilden eine **Wasserstoff-Brücke**. Die Assoziation von HF-, H_2O- und NH_3-Molekülen über Wasserstoff-Brücken werden in Formelbildern durch punktierte Linien zum Ausdruck gebracht.

Die Eigenschaften von Verbindungen, in denen Wasserstoff-Brücken auftreten, fallen aus der Reihe. In Abb. 11.5 sind die Siedepunkte der Wasserstoff-Verbindungen der Elemente der 4., 5., 6. und 7. Hauptgruppe dargestellt. In der Reihe CH_4, SiH_4, GeH_4, SnH_4 steigt der Siedepunkt wie erwartet an, der Zunahme der London-Kräfte entsprechend. Diese Moleküle sind unpolar und verfügen nicht über einsame Elektronenpaare.

Bei allen anderen Verbindungen in Abb. 11.5 kommen zu den London-Kräften noch Dipol-Dipol-Kräfte hinzu; die Verbindungen mit den größten Dipolmomenten in der jeweiligen Periode (H_2O, H_2S, H_2Se, H_2Te) haben die höchsten Siedepunkte. Besonders auffällig sind die völlig aus der Reihe fallenden, hohen Siedepunkte des jeweils ersten Glieds aus jeder Gruppe (HF, H_2O, NH_3). In diesen drei Verbindungen erschweren Wasserstoff-Brücken das Abtrennen von Molekülen aus der Flüssigkeit. Außer hohen Siedepunkten findet man bei diesen Verbindungen auch abnorm hohe Schmelzpunkte, Verdampfungsenthalpien, Schmelzenthalpien und Viskositäten. Diese Eigenschaften werden in späteren Abschnitten dieses Kapitels behandelt. Bei den anderen in Abb. 11.5 genannten Verbindungen sind Wasserstoff-Brücken unbedeutend.

Wasserstoff-Brücken können auch zwischen unterschiedlichen Molekülen zustande kommen; dies spielt bei bestimmten Lösungen eine Rolle. Zwei Bedingungen müssen erfüllt sein, damit starke Wasserstoff-Brücken gebildet werden können:

- Das Molekül, welches das Wasserstoff-Atom zur Wasserstoff-Brücke zur Verfügung stellt (der *Protonen-Donator*), muss eine stark polare Bindung mit relativ hohem δ^+-Ladungsanteil am Wasserstoff-Atom haben. Die Zunahme der Bindungsstärke der Wasserstoff-Brücken

  N—H···|N < O—H···|O < F—H···|F

  geht parallel zur Zunahme der Elektronegativität des Atoms, mit dem das Wasserstoff-Atom verbunden ist (N < O < F). Der hohe positive Ladungsanteil am Wasserstoff-Atom zieht das Elektronenpaar eines anderen Moleküls stark an.
- Das Atom, dessen Elektronenpaar sich an der Wasserstoff-Brücke beteiligt (der *Protonen-Akzeptor*), muss relativ klein sein. Starke Wasserstoff-Brücken findet man nur bei Fluor-, Sauerstoff- und Stickstoff-Verbindungen. Chlor-Verbindungen gehen nur schwache Wasserstoff-Brücken ein, in Abb. 11.5 erkennbar am geringfügig aus der Reihe fallenden Siedepunkt für Chlorwasser-

stoff. Ein Chlor-Atom hat etwa die gleiche Elektronegativität wie ein Stickstoff-Atom, ist aber größer und seine Elektronenpaare sind diffuser und weniger kompakt.

Zur Behandlung der Bindungen bei Wasserstoff-Brücken aus der Sicht der Molekülorbital-Theorie siehe Seite 145.

Wie in Abb. 11.5 erkennbar, wirken sich die Wasserstoff-Brücken beim Wasser stärker auf den Siedepunkt aus als beim Fluorwasserstoff. Dies gilt, obwohl eine O—H···O-Wasserstoff-Brücke nur etwa zwei Drittel so stark ist wie eine F—H···F-Brücke. Pro Wasser-Molekül treten im Mittel doppelt so viele Wasserstoff-Brücken auf als pro Molekül HF. Das O-Atom im Wasser-Molekül verfügt über zwei H-Atome und zwei einsame Elektronenpaare. Das F-Atom im Fluorwasserstoff-Molekül verfügt zwar über drei einsame Elektronenpaare, aber nur über ein H-Atom.

Weitere Eigenschaften des Wassers werden in sonst ungewohntem Ausmaß von Wasserstoff-Brücken beeinflusst. Im Eis werden die Wasser-Moleküle über Wasserstoff-Brücken zusammengehalten, wobei jedes Sauerstoff-Atom in tetraedrischer Anordnung von vier Wasserstoff-Atomen umgeben ist. Diese Anordnung führt im Eiskristall zu relativ großen Hohlräumen (Abb. 11.6). Deshalb hat Eis eine relativ geringe Dichte. Beim Schmelzen fallen die Hohlräume zusammen und Wasser hat eine größere Dichte als Eis – ein recht ungewöhnliches Verhalten. Auch im flüssigen Zustand werden die Wasser-Moleküle über Wasserstoff-Brücken zusammengehalten, jedoch in geringerem Ausmaß und weniger starr als im Eis.

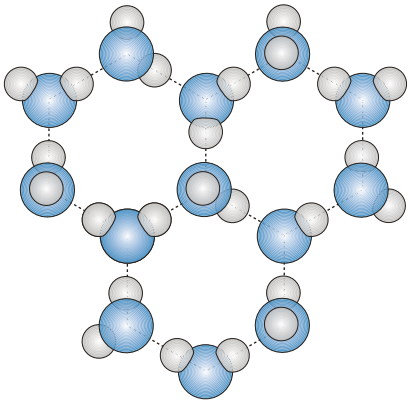
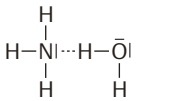
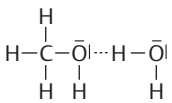


Abb. 11.6 Ausschnitt aus der Anordnung von H_2O-Molekülen in Eis. Die hohlräumige Struktur wird durch Wasserstoff-Brücken zusammengehalten. Außer den drei Molekülen, die ein Molekül in der abgebildeten Schicht umgeben, hat jedes Molekül noch ein Nachbarmolekül in der darüber- oder darunterliegenden Molekülschicht.

In den festen **Gashydraten** sind noch größere Hohlräume in einem Gerüst aus assoziierten Wasser-Molekülen vorhanden. Ihre Strukturen sind nur stabil, wenn in den Hohlräumen Edelgas-Atome oder kleine Moleküle wie Cl_2, CH_4 oder C_3H_8 (Propan) eingeschlossen sind. Bei Atmosphärendruck zerfallen sie unter Entweichen des Gases bei Temperaturen zwischen –43 °C ($8\,Ar \cdot 46\,H_2O$) und +10 °C ($8\,Cl_2 \cdot 46\,H_2O$), bei höheren Drücken darüber. Gashydrate gehören zur Stoffklasse der **Clathrate** (Einschlussverbindungen), deren Gerüste auch aus anderen Molekülen als Wasser bestehen können. Methan-Hydrat ($8\,CH_4 \cdot 46\,H_2O$) kommt auf dem Meeresboden und in Meeressedimenten in Tiefen unter 600 m vor. Die darin gespeicherte Menge Methan wird auf mehr als die Gesamtmenge aller übrigen Erdgasvorräte geschätzt.

Die außerordentlich hohe Löslichkeit einiger Sauerstoff-, Stickstoff- und Fluor-Verbindungen in bestimmten wasserstoffhaltigen Lösungsmitteln, insbesondere in Wasser, hängt mit Wasserstoff-Brücken zusammen. Ammoniak (NH_3) und Methanol (H_3COH) lösen sich in Wasser unter Ausbildung von Wasserstoff-Brücken. Entsprechendes gilt für einige sauerstoffhaltige Ionen, zum Beispiel für Sulfat-Ionen (SO_4^{2-}).





Wasserstoff-Brücken sind von zentraler Bedeutung für die Strukturen von Molekülen in der belebten Natur. Proteine und Desoxyribonucleinsäuren, an denen alles Leben hängt, erhalten ihre Molekülgestalt über Wasserstoff-Brücken (vgl. z. B. die Helix-Strukturen, Abb. 34.7 S. 573 und Abb. 34.9 S. 577). Das Öffnen und Neuknüpfen von Wasserstoff-Brücken ist von besonderer Bedeutung bei der Zellteilung und bei der Proteinsynthese (Abschnitt 34.8, S. 578).

11.3 Der flüssige Zustand

In Gasen bewegen sich die Moleküle schnell und ohne jede Ordnung. In einem typischen Festkörper sind die Moleküle in geordneter Weise in einem Kristall zusammengefügt. Der flüssige Zustand nimmt eine Zwischenstellung ein.

Die Moleküle in einer Flüssigkeit bewegen sich langsam genug, um von den zwischenmolekularen Anziehungskräften in einem definierten Volumen zusammengehalten zu werden. Die Bewegung ist jedoch zu schnell, um eine

fixierte Verteilung der Moleküle auf definierte Plätze im Raum zu gestatten. Eine Flüssigkeit beansprucht dementsprechend zwar ein bestimmtes Volumen, behält aber ihre Form nicht; sie nimmt die Form ihres Behälters an.

Eine Druckänderung hat nur geringen Einfluss auf das Volumen einer Flüssigkeit, da die Moleküle aneinanderhängen und kaum Zwischenräume zwischen ihnen bestehen. Temperaturerhöhung bewirkt bei den meisten Flüssigkeiten eine leichte Volumenvergrößerung und damit eine Verringerung der Dichte. Wenn die Temperatur erhöht wird, nimmt die mittlere kinetische Energie der Moleküle zu, die schnellere Bewegung der Moleküle wirkt gegen die zwischenmolekularen Anziehungskräfte und bewirkt einen erhöhten Platzbedarf für das einzelne Molekül. Die thermische Ausdehnung hat jedoch viel geringere Ausmaße als bei Gasen, bei denen der Effekt der Anziehungskräfte vernachlässigbar ist.

Wenn zwei miteinander mischbare Flüssigkeiten unterschiedlicher Dichte vorsichtig übereinander geschichtet werden, erkennt man eine scharfe Grenzfläche zwischen ihnen. Mit der Zeit wird die Grenzfläche unschärfer und verschwindet schließlich ganz. Die Moleküle *diffundieren* und vermischen sich völlig miteinander. Die Diffusion verläuft bei Flüssigkeiten erheblich langsamer als bei Gasen. Da die Moleküle in Flüssigkeiten eng beieinander sind, erfährt ein Molekül eine enorme Zahl von Stößen pro Zeiteinheit. Die mittlere freie Weglänge zwischen zwei Stößen ist in einer Flüssigkeit erheblich geringer als in einem Gas.

Viskosität ist die Eigenschaft von Flüssigkeiten, dem Fließen einen Widerstand entgegenzusetzen. Der Fließwiderstand ist hauptsächlich auf die zwischenmolekulare Anziehung zurückzuführen, und die Viskositätsmessung gibt einen Anhaltspunkt über die Stärke der Anziehungskräfte. Diese Kohäsionskräfte sind umso weniger wirksam, je schneller sich die Moleküle bewegen, weshalb die Viskosität bei steigender Temperatur abnimmt. Umgekehrt bewirkt Druckerhöhung eine Viskositätserhöhung.

Die **Oberflächenspannung** ist eine weitere Eigenschaft von Flüssigkeiten, die auf die intermolekularen Anziehungskräfte zurückgeht. Ein Molekül im Inneren einer Flüssigkeit erfährt durch die umgebenden Moleküle eine gleichmäßige Anziehung in alle Richtungen. Moleküle an der Flüssigkeitsoberfläche erfahren jedoch eine einseitige Anziehung in das Innere der Flüssigkeit (Abb. 11.7). Wegen des Zugs nach innen hat eine Flüssigkeit die Tendenz, ihre Oberfläche so klein wie möglich zu halten. Dieses Verhalten erklärt die kugelförmige Gestalt von Flüssigkeitstropfen. Die Oberflächenspannung ist ein Maß für die nach innen gerichtete Kraft an der Flüssigkeitsoberfläche. Sie nimmt bei steigender Temperatur ab, da die schnelle Molekülbewegung den intermolekularen Anziehungskräften entgegenwirkt.

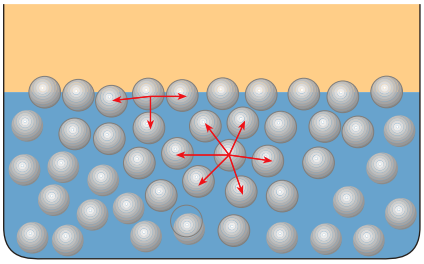


Abb. 11.7 Schematisches Diagramm, um die einseitig wirksamen intermolekularen Kräfte auf Moleküle an der Oberfläche einer Flüssigkeit im Vergleich zu solchen im Inneren der Flüssigkeit zu verdeutlichen.

11.4 Verdampfung

Die kinetische Energie der Moleküle in einer Flüssigkeit folgt einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung ähnlich wie in einem Gas (Abb. 11.8; vgl. Abb. 10.8, S. 162). Die kinetische Energie eines einzelnen Moleküls ändert sich fortwährend wegen der ständigen Kollisionen mit anderen Molekülen. Statistisch gibt es jedoch zu jedem Zeitpunkt einige Moleküle mit relativ hoher Energie und andere mit niedriger Energie. Moleküle, deren Energie hoch genug ist, um die Anziehungskräfte der umgebenden Moleküle zu überwinden, können aus der Flüssigkeit in die Gasphase entweichen, wenn sie sich nahe genug an der Oberfläche befinden.

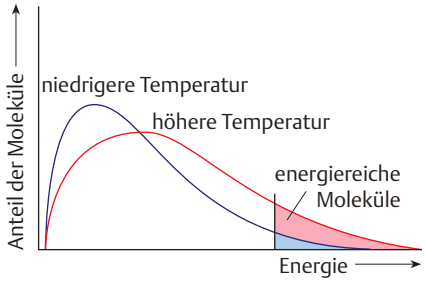


Abb. 11.8 Verteilung der kinetischen Energie unter den Molekülen einer Flüssigkeit.

Der Verlust von energiereichen Molekülen hat eine Abnahme der mittleren kinetischen Energie der verbliebenen Moleküle in der Flüssigkeit zur Folge, die Temperatur der Flüssigkeit geht zurück. Durch Wärmezufuhr aus der Umgebung kann die Temperatur der Flüssigkeit und die Menge an energiereichen

Molekülen aufrechterhalten werden. Der Prozess setzt sich fort, bis die ganze Flüssigkeit verdampft ist. Die zuzuführende Energiemenge, um ein Mol einer Flüssigkeit bei gegebener Temperatur zu verdampfen, ist die **molare Verdampfungsenthalpie** ΔH_v dieser Flüssigkeit.

Die Wärmeaufnahme durch eine verdampfende Flüssigkeit erklärt, warum Schwimmer es als kalt empfinden, wenn sie das Wasser verlassen und Wasser auf ihrer Haut verdampft. Verdampfender Schweiß dient dem Körper entsprechend zur Regelung der Körpertemperatur. Wasser, das von der Oberfläche eines porösen Tonkrugs verdampft, dient in warmen Ländern dazu, das übrige Wasser im Krug kühl zu halten.

Mit steigender Temperatur nimmt die Verdampfungsgeschwindigkeit einer Flüssigkeit zu. Bei höherer Temperatur ist die mittlere kinetische Energie der Moleküle höher und die Anzahl der energiereichen Moleküle, die aus der Flüssigkeit entweichen können, ist größer (Abb. 11.8).

11.5 Dampfdruck

Wenn eine Flüssigkeit in einem *geschlossenen* Gefäß verdampft, verbleiben die Moleküle in der Gasphase in der Nähe der Flüssigkeit. Wegen ihrer ungeordneten Bewegung kehren manche Moleküle in die Flüssigkeit zurück. Wir können den Prozess mit Hilfe eines Doppelpfeiles symbolisieren:

$$H_2O(l) \rightleftarrows H_2O(g)$$

Die Zahl der Moleküle, die pro Zeiteinheit aus der Gasphase in die Flüssigkeit zurückkehren, hängt von ihrer Konzentration in der Gasphase ab. Je mehr Moleküle in einem gegebenen Dampfvolumen anwesend sind, desto mehr Moleküle treffen die Oberfläche der Flüssigkeit und werden von ihr wieder aufgenommen.

Zu Beginn des Verdampfungsprozesses sind noch wenige Moleküle in der Gasphase und nur wenige finden in die Flüssigkeit zurück. Mit fortschreitender Verdampfung nimmt ihre Zahl in der Gasphase zu und die Menge der kondensierenden Moleküle ebenfalls. Nach einiger Zeit wird ein Zustand erreicht, bei dem die Verdampfungs- und die Kondensationsgeschwindigkeit gleich groß sind.

Dieser Zustand, in dem zwei gegenläufige Vorgänge gleich schnell ablaufen, wird **Gleichgewichtszustand** genannt. Im Gleichgewichtszustand bleibt die Konzentration der Moleküle im Dampf konstant, weil pro Zeiteinheit gleich viele Moleküle den Dampf durch Kondensation verlassen wie durch Verdampfung neu hinzukommen. Genauso bleibt auch die Flüssigkeitsmenge unverändert. Dies bedeutet aber nicht, dass im Gleichgewichtszustand nichts mehr vor sich geht. Verdampfung und Kondensation gehen nach wie vor weiter; sie sind nicht zum Stillstand gekommen, sondern laufen gleich schnell ab.

Da im Gleichgewichtszustand die Konzentration der Moleküle im Dampf konstant ist, ist auch der Druck, den der Dampf ausübt, konstant. Der Druck des Dampfes, der bei gegebener Temperatur mit der Flüssigkeit im Gleichgewicht steht, wird **Dampfdruck** genannt. Der Dampfdruck einer gegebenen Flüssigkeit hängt von der Temperatur ab; er steigt mit zunehmender Temperatur.

In Abb. 11.9 ist die Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks für drei Flüssigkeiten gezeigt. Die Dampfdruckkurven zeigen die Zunahme des Dampfdrucks mit der Temperatur. Jede Kurve könnte bis zur kritischen Temperatur der jeweiligen Substanz fortgesetzt werden. Bei der kritischen Temperatur (s. S. 165) ist der Dampfdruck gleich dem kritischen Druck, und die Kurven enden an diesem Punkt. Oberhalb der kritischen Temperatur existiert nur noch eine Phase – Gas und Flüssigkeit unterscheiden sich dann nicht mehr; diesen Zustand nennt man *fluid*.

Molare Verdampfungsenthalpie von Wasser:

$$H_2O(l) \xrightarrow{25\,^\circ C} H_2O(g)$$

$\Delta H_v = +43{,}8$ kJ/mol

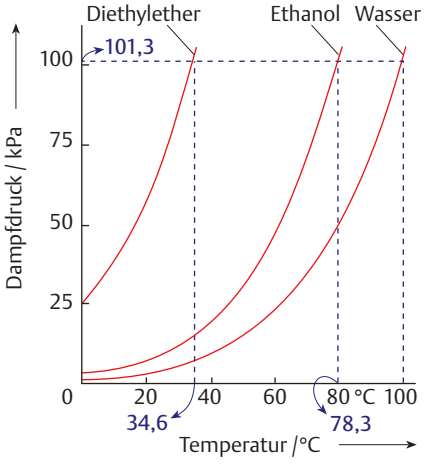


Abb. 11.9 Dampfdruckkurven für Diethylether, Ethanol und Wasser.

Die Größe des Dampfdrucks einer Flüssigkeit zeigt die Stärke der intermolekularen Anziehungskräfte in der Flüssigkeit an. Bei starken Anziehungskräften ist der Dampfdruck gering. Bei 20 °C beträgt der Dampfdruck von Wasser 2,3 kPa, von Ethanol 5,9 kPa und von Diethylether 59,0 kPa. Die Anziehungskräfte im Wasser sind am stärksten, im Diethylether am schwächsten. In Tab. 10.1 (S. 160) sind Werte für den Dampfdruck von Wasser bei verschiedenen Temperaturen aufgeführt.

11.6 Siedepunkt

Die Temperatur, bei welcher der Dampfdruck einer Flüssigkeit gleich groß ist wie der äußere Atmosphärendruck, ist der **Siedepunkt** der Flüssigkeit (abgekürzt Sdp.). Bei dieser Temperatur bilden sich Dampfblasen im Innern der Flüssigkeit, die aufsteigenden Blasen bringen die Flüssigkeit zum Aufwallen. Unterhalb der Siedetemperatur können sich keine Dampfblasen bilden; der Atmosphärendruck über der Flüssigkeit verhindert dies, solange er größer als der Druck im Inneren der Blasen ist.

Die Temperatur einer siedenden Flüssigkeit bleibt konstant bis die ganze Flüssigkeit verdampft ist. In einem offenen Gefäß kann der Dampfdruck nicht größer werden als Atmosphärendruck; dieser Dampf wird am Siedepunkt erreicht. Um eine Flüssigkeit am Sieden zu halten, muss Wärme zugeführt werden, denn während des Siedens verliert die Flüssigkeit ihre energiereichen Moleküle. Je mehr Wärme zugeführt wird, desto schneller geht die Flüssigkeit in den Dampfzustand über, ihre Temperatur ändert sich dabei jedoch nicht.

Sdp. von Wasser:
96,7 °C bei 90 kPa
100 °C bei 101,3 kPa
102,3 °C bei 110 kPa

Sdp. von Diethylether: 34,6 °C bei 101,3 kPa
Sdp. von Ethanol: 78,3 °C bei 101,3 kPa

Der Siedepunkt einer Flüssigkeit hängt vom äußeren Druck ab; Wasser siedet zum Beispiel bei 96,7 °C bei einem Druck von 90 kPa und bei 102,3 °C bei einem Druck von 110 kPa. Der Siedepunkt beim Normdruck von 101,3 kPa ist der *normale Siedepunkt* einer Flüssigkeit; Siedepunktsangaben in Tabellenwerken sind normale Siedepunkte.

Die normalen Siedepunkte von Diethylether (34,6 °C) und Ethanol (78,3 °C) sind bei den Dampfdruckkurven in Abb. 11.9 vermerkt. Der Siedepunkt einer Flüssigkeit kann aus der Dampfdruckkurve an der Stelle, die dem jeweiligen Atmosphärendruck entspricht, abgelesen werden.

Die wetterbedingten Schwankungen des Atmosphärendrucks an einem bestimmten geographischen Ort bedingen Schwankungen des Siedepunkts von Wasser von maximal ±1 °C. Die Abweichungen von Ort zu Ort sind erheblich größer. Der mittlere Atmosphärendruck auf der Höhe des Meeresspiegels beträgt 101,3 kPa. In höheren Lagen ist der mittlere Atmosphärendruck geringer. Bereits 280 m über dem Meeresspiegel (mittlerer Atmosphärendruck 97,8 kPa) siedet Wasser bei 99 °C, in einer Höhe von 3000 m (mittlerer Atmosphärendruck 70,8 kPa) siedet es bei 90 °C, auf dem Mont Blanc (Höhe 4807 m) bei 84 °C und auf dem Mount Everest (Höhe 8850 m) bei 71 °C.

Flüssigkeiten, die einen sehr hohen normalen Siedepunkt haben oder die sich beim Erwärmen zersetzen bevor sie sieden, können durch Herabsetzung des Drucks bei tieferer Temperatur zum Sieden gebracht werden. Bei der Vakuumdestillation macht man davon Gebrauch. Beim Entwässern von Nahrungsmitteln wird das Wasser bei vermindertem Druck abgedampft; dabei wird das Produkt nicht auf Temperaturen gebracht, die zu einer Zersetzung oder Verfärbung führen. Wird der Druck auf 2,3 kPa eingestellt, so siedet Wasser bereits bei 20 °C und kann schonend entfernt werden.

11.7 Verdampfungsenthalpie

Die molare Verdampfungsenthalpie ΔH_v ist die Wärmemenge, die einem Mol einer Flüssigkeit zugeführt werden muss, um sie bei einer spezifizierten Tem-

peratur zu verdampfen. Verdampfungsenthalpien werden in der Regel auf den normalen Siedepunkt bezogen (Tab. 11.2).

Der Betrag der molaren Verdampfungsenthalpie spiegelt die Stärke der intermolekularen Anziehungskräfte wider. Bei starken Anziehungskräften ist die Verdampfungsenthalpie groß. Die Verdampfungsenthalpie setzt sich aus der notwendigen Energie zum Trennen der Moleküle und aus der Energie zum Ausdehnen des Dampfes zusammen. Das Volumen eines Gases ist erheblich größer als das der verdampfenden Flüssigkeit. Zum Beispiel entstehen bei 100 °C aus 1 mL Wasser 1700 mL Dampf. Bei dieser Ausdehnung muss Arbeit geleistet werden, um gegen den Atmosphärendruck die Luft zu verdrängen.

Wenn ein Mol Dampf zu einer Flüssigkeit kondensiert, wird Energie freigesetzt. Die **molare Kondensationsenthalpie** hat den gleichen Betrag wie die molare Verdampfungsenthalpie bei der gleichen Temperatur, aber umgekehrtes Vorzeichen. Die Verdampfungsenthalpie einer Flüssigkeit nimmt bei zunehmender Temperatur ab und und erreicht den Wert Null bei der kritischen Temperatur.

Tab. 11.2 Molare Verdampfungsenthalpien von Flüssigkeiten bei ihren normalen Siedepunkten.

Flüssigkeit	normaler Siedepunkt °C	molare Verdampfungsenthalpie ΔH_v kJ · mol^{-1}
Wasser	100,0	40,7
Benzol	80,1	30,8
Ethanol	78,3	38,6
Tetrachlormethan	76,7	30,0
Trichlormethan (Chloroform)	61,3	29,4
Diethylether	34,6	26,0

11.8 Gefrierpunkt und Schmelzpunkt

Beim Abkühlen einer Flüssigkeit bewegen sich die Moleküle immer langsamer. Bei einer bestimmten Temperatur wird die kinetische Energie einiger Moleküle so gering, dass sie sich unter dem Einfluss der intermolekularen Anziehungskräfte in geordneter Weise zu einem Kristall zusammenfügen. Die Substanz beginnt zu gefrieren. Nach und nach werden dem wachsenden Kristall weitere energiearme Moleküle angelagert. Die verbleibenden Moleküle in der Flüssigkeit haben durch den Verlust energiearmer Moleküle eine höhere mittlere kinetische Energie. Um die Temperatur zu halten, muss der Flüssigkeit Wärme entzogen werden.

Der **normale Gefrierpunkt** einer Flüssigkeit ist die Temperatur, bei der Flüssigkeit und Festkörper beim Normdruck von 101,3 kPa miteinander im Gleichgewicht sind. Während des Gefrierens bleibt die Temperatur des fest/flüssigen Systems konstant, bis die gesamte Flüssigkeit gefroren ist. Die Wärmemenge, die einem Mol Substanz beim Gefrieren entzogen werden muss, ist die **molare Kristallisationsenthalpie**.

Zuweilen setzen die Moleküle einer Flüssigkeit ihre ungeordnete Bewegung auch beim Abkühlen unter den Gefrierpunkt fort. Man spricht dann von einer **unterkühlten Flüssigkeit**. Durch Zusatz eines *Impfkristalls*, an den sich dann die Moleküle der Flüssigkeit anlagern, kann der normale Kristallisationsprozess in Gang gebracht werden. Dabei wird die Kristallisationsenthalpie freigesetzt, und die Temperatur steigt bis zum normalen Gefrierpunkt, bei dem sich der normale Gefrierprozess fortsetzt. Anstelle von Impfkristallen können mitunter auch andere Keime die Kristallisation in Gang bringen, zum Beispiel Staubteilchen oder Glasabrieb, den man durch Kratzen an der Gefäßwand erzeugt.

Beim Erwärmen einer kristallinen Substanz schmilzt sie bei der gleichen Temperatur, bei der die Flüssigkeit gefriert. Die Temperatur, bei der sich unter Norm-Atmosphärendruck (101,3 kPa) das fest-flüssig-Gleichgewicht einstellt, heißt **Schmelzpunkt** (Abkürzung Smp.). Die Energie, die beim Schmelzen von einem Mol Substanz beim Schmelzpunkt *zugeführt* werden muss, ist die **molare Schmelzenthalpie** (oder molare Schmelzwärme); sie hat den gleichen Betrag aber das umgekehrte Vorzeichen wie die Kristallisationsenthalpie. Ein Vergleich der Werte von Tab. 11.3 mit denen von Tab. 11.2 zeigt uns, dass Verdampfungsenthalpien (beim normalen Siedepunkt) meist bedeutend größer sind als Schmelzenthalpien. Beim Schmelzen müssen die Moleküle nicht voneinander getrennt werden, und die Volumenänderung ist vergleichsweise gering, so dass kaum Volumenarbeit gegen den Atmosphärendruck geleistet werden muss.

Die in Abschnitt 21.8 (S. 334) genannte Clausius-Clapeyron-Gleichung gibt eine Beziehung zwischen Verdampfungsenthalpie, Temperatur und Dampfdruck wieder.

Tab. 11.3 Molare Schmelzenthalpien für einige Feststoffe bei ihren Schmelzpunkten.

Feststoff	normaler Schmelzpunkt °C	molare Schmelzenthalpie kJ · mol^{-1}
Eis	0,0	6,02
Benzol	5,5	9,83
Ethanol	–117,2	4,60
Tetrachlormethan	–22,9	2,51
Trichlormethan (Chloroform)	–63,5	9,20
Diethylether	–116,3	7,26

11.9 Dampfdruck von Festkörpern

Moleküle in Kristallen schwingen um ihre räumlich fixierten Positionen. Für die Schwingungsenergie der Moleküle gibt es eine ähnliche Verteilung wie für die kinetische Energie bei Flüssigkeiten und Gasen. Innerhalb des Kristalls wird Energie von Molekül zu Molekül übertragen; die Energie eines einzelnen Moleküls ist deshalb zeitlich nicht konstant. Energiereiche Moleküle an der Oberfläche des Kristalls können die Anziehungskräfte überwinden und in die Gasphase entweichen. Für einen Kristall in einem geschlossenen Gefäß stellt sich nach einiger Zeit ein Gleichgewichtszustand ein, bei dem die Zahl der Moleküle, die den Kristall pro Zeiteinheit verlassen, gleich groß ist wie die Zahl der Moleküle, die aus der Gasphase an den Kristall angelagert werden. Der Dampfdruck eines Feststoffs ist ein Maß für die Zahl der Moleküle, die sich im Gleichgewichtszustand pro Volumeneinheit im Gasraum befinden.

Jeder Feststoff hat einen Dampfdruck, auch wenn er bei vielen Stoffen sehr gering ist. Der Dampfdruck ist umso geringer, je größer die Anziehungskräfte im Kristall sind. Dementsprechend haben Ionenverbindungen sehr geringe Dampfdrücke.

Da die Fähigkeit der Moleküle, die intermolekularen Kräfte zu überwinden, von ihrer Schwingungsenergie abhängt, nimmt der Dampfdruck eines Feststoffs mit der Temperatur zu. Die Temperaturabhängigkeit für Eis wird durch die Dampfdruckkurve in Abb. 11.10 wiedergegeben. Die Kurve schneidet sich mit der Dampfdruckkurve für Wasser beim Schmelzpunkt. Beim Schmelzpunkt haben Flüssigkeit und Festkörper den gleichen Dampfdruck.

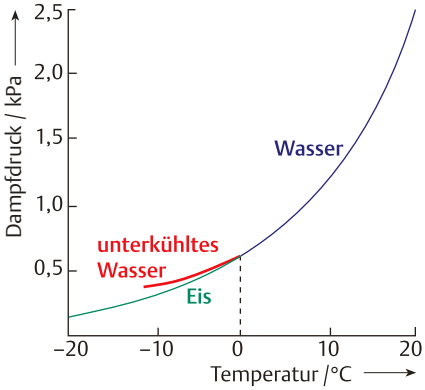


Abb. 11.10 Dampfdruckkurven für Eis und Wasser in der Nähe des Schmelzpunkts. Der dargestellte Dampfdruck ist der Partialdruck von H_2O an Luft bei einem Gesamtdruck von 101,3 kPa.

In Abwesenheit von Luft liegt der normale Gefrierpunkt von Wasser (d. h. bei einem Druck von 101,3 kPa) bei 0,0025 °C. An Luft, unter einem Gesamtdruck von 101,3 kPa, liegt der Gefrierpunkt bei 0,0000 °C. Im Wasser gelöste Luft macht den Unterschied aus (vgl. Abschnitt 14.8, S. 217). Der in Abb. 11.10 aufgetragene Dampfdruck ist der Partialdruck von Wasser an Luft bei einem Gesamtdruck von 101,3 kPa. Gefrierpunkte werden normalerweise an Luft bestimmt. In jedem Fall sind durch Anwesenheit von Luft bedingte Gefrierpunktsverschiebungen klein.

Bei der Gefriertrocknung nutzt man den Dampfdruck von gefrorenem Wasser zur Trocknung empfindlicher Substanzen aus. Das feuchte Material oder die Lösung wird zunächst gefroren und anschließend in einer Vakuumkammer das Eis durch langsames Verdampfen (Sublimation) entfernt. Dabei wird gerade soviel Wärme zugeführt wie der Sublimationsenthalpie von Eis entspricht. Das Verfahren ist verbreitet in der Lebensmittelindustrie (Instant-Kaffee) und in der pharmazeutischen Industrie zur Herstellung von leicht und schnell löslichen Arzneimitteln.

11.10 Zustandsdiagramme

Das **Zustandsdiagramm** (oder Phasendiagramm) des Wassers ist ein Druck-Temperatur-Diagramm, aus dem man die Bedingungen ersehen kann, unter denen Wasser fest, flüssig oder gasförmig ist. Abb. 11.11 gibt das Zustandsdiagramm schematisch wieder; es ist nicht maßstabsgetreu gezeichnet, manche Einzelheiten sind zur besseren Übersicht übertrieben dargestellt. Jede reine Substanz hat ihr eigenes Zustandsdiagramm, das aus experimentellen Daten zusammengestellt wird.

Abb. 11.11 zeigt das Diagramm für ein **Ein-Komponenten-System**, d. h. es zeigt nur das Verhalten von Wasser in Abwesenheit anderer Stoffe; auch im Gasraum ist nur Wasserdampf anwesend. Die Dampfdruckkurven in Abb. 11.10, die an Luft mit einem Gesamtdruck von 101,3 kPa gemessen wurden, weichen geringfügig von den Kurven in Abb. 11.11 ab. Um sich den im Zustandsdia-

gramm aufgetragenen Druck vorzustellen, denke man sich das Eis-Wasser-Dampf-System in einem Zylinder, der mit einem Kolben versehen ist.

Die Kurve TK in Abb. 11.11 ist die *Dampfdruckkurve des flüssigen Wassers*. Irgendein Punkt auf dieser Kurve erfasst eine Temperatur und einen Druck, bei dem Flüssigkeit und Dampf im Gleichgewicht miteinander existieren können. Die Fortsetzung TU der Kurve ist die Dampfdruckkurve der unterkühlten Flüssigkeit; ein Dampf-Flüssigkeits-System, das durch diesen Kurventeil erfasst wird, ist **metastabil**. Mit dem Begriff metastabil wird ein System bezeichnet, das unter den fraglichen Bedingungen nicht dem stabilsten Zustand entspricht.

Die Kurve AT stellt die *Dampfdruckkurve von Eis* dar. Ein Punkt auf dieser Kurve markiert eine Temperatur und einen Druck, bei dem Festkörper und Dampf miteinander im Gleichgewicht existieren können. Die Linie BT, die *Schmelzpunktskurve*, entspricht Gleichgewichtsbedingungen zwischen Festkörper und Flüssigkeit.

Die drei Kurven schneiden sich im Punkt T, dem **Tripelpunkt**. Unter den Bedingungen dieses Punkts (0,01 °C und 0,611 kPa = 6,11 mbar) können alle drei, Eis, Wasser und Dampf, miteinander im Gleichgewicht existieren.

Aus dem Diagramm lässt sich ersehen, welche Phase (fest, flüssig oder gasförmig) unter gegebenen Druck-Temperatur-Bedingungen existieren kann. Druck und Temperatur legen einen Punkt im Diagramm fest. Liegt der Punkt im Feld, das mit Feststoff, Flüssigkeit bzw. Dampf bezeichnet ist, so existiert nur die eine dieser Phasen. Zwei Phasen existieren bei Punkten auf einer Linie, nämlich die beiden Phasen, deren Felder von der Linie abgegrenzt werden. Nur am Tripelpunkt existieren alle drei Phasen.

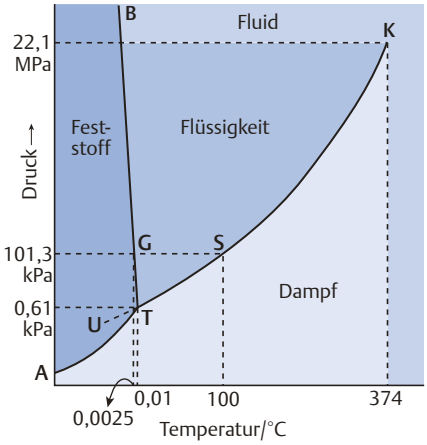


Abb. 11.11 Zustandsdiagramm des Wassers (nicht maßstabsgetreu).

Die Steigung der Schmelzpunktskurve TB zeigt uns ein Absinken des Schmelzpunkts bei steigendem Druck an. Nur bei wenigen Stoffen ist die Kurve so geneigt wie beim Wasser (weitere Beispiele sind Gallium und Bismut). Die Neigung zeigt die seltene Situation, bei der sich ein Stoff beim Gefrieren ausdehnt. Ein Mol Wasser nimmt bei 0 °C 18,00 cm^3 ein, ein Mol Eis 19,63 cm^3. Eine Druckerhöhung würde sich dieser Ausdehnung entgegensetzen. Dementsprechend sinkt der Gefrierpunkt von Wasser bei Druckerhöhung. Die Steigung der Kurve TB ist in Abb. 11.11 übertrieben dargestellt.

Bei Wasser ist das molare Volumen im festen Zustand größer als im flüssigen Zustand:

$H_2O(l)$ = 18,00 cm^3/mol (bei 0 °C)

Eis = 19,63 cm^3/mol

Durch Temperaturänderung bedingte Phasenumwandlungen bei konstantem Druck kann man entlang einer horizontalen Geraden im Zustandsdiagramm ablesen, zum Beispiel entlang der bei 101,3 kPa eingezeichneten Geraden in Abb. 11.11. Der Schnittpunkt mit der Linie TB, G, entspricht dem normalen Schmelzpunkt (oder Gefrierpunkt); der Schnittpunkt mit der Kurve TK, S, bezeichnet den normalen Siedepunkt. Rechts von diesem Punkt existiert nur noch Dampf.

Durch Druckänderung bedingte Phasenumwandlungen bei konstanter Temperatur kann man entlang einer vertikalen Geraden im Zustandsdiagramm ablesen. Zum Beispiel existiert bei 0,0025 °C und niedrigem Druck (Abb. 11.11) nur Dampf; bei Druckerhöhung schneidet die Vertikale die Kurve AT und der Dampf kondensiert zu Eis; bei weiterer Druckerhöhung wird beim Punkt G die Linie TB gekreuzt, das Eis verflüssigt sich. Oberhalb des Punktes G existiert nur noch die Flüssigkeit.

Bei Stoffen, die sich beim Gefrieren zusammenziehen, d. h. bei denen der Festkörper eine höhere Dichte als die Flüssigkeit hat, ist die Schmelzpunktskurve TB nach rechts geneigt und der Gefrierpunkt steigt mit steigendem Druck. Dies entspricht dem normalen Verhalten der meisten Stoffe. Ein Beispiel bietet das Zustandsdiagramm von Kohlendioxid (Abb. 11.12).

Die direkte Phasenumwandlung vom Festkörper zum Dampf, ohne das Auftreten einer Flüssigkeit, wird **Sublimation** genannt. Das Zustandsdiagramm des Kohlendioxids ist ein typisches Beispiel für einen Stoff, der bei Normaldruck ohne zu schmelzen sublimiert. Der Tripelpunkt des Kohlendioxids liegt bei –56,6 °C und 518 kPa. Flüssiges Kohlendioxid existiert nur bei Drücken oberhalb von 518 kPa. Wenn festes Kohlendioxid („Trockeneis“) bei 101,3 kPa er-

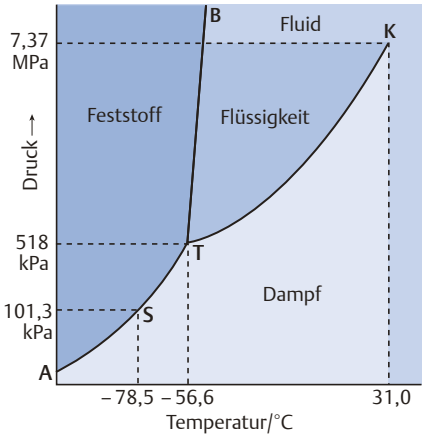


Abb. 11.12 Zustandsdiagramm für Kohlendioxid (nicht maßstabsgetreu).

wärmt wird, geht es bei –78,5 °C direkt in den Gaszustand über (Abb. 11.12). Um ein Mol eines Stoffes zu sublimieren muss die **molare Sublimationsenthalpie** zugeführt werden.

Die Dampfdruckkurven der Flüssigkeiten enden am *kritischen Punkt* K (Abb. 11.11, Abb. 11.12). Bei Drücken und Temperaturen über dem kritischen Punkt gibt es keinen Unterschied mehr zwischen Flüssigkeit und Dampf und die Grenzfläche zwischen ihnen verschwindet. Dieser Zustand wird *überkritisch* oder *fluid* genannt. Wird Wasserdampf auf eine Temperatur über 374 °C erhitzt, ist die Molekülbewegung zu heftig, um eine Phasenumwandlung zur Flüssigkeit zuzulassen. Andererseits sind die Wassermoleküle bei Drücken über 22,1 MPa so eng zusammengedrückt wie in der Flüssigkeit. Siehe auch Abschnitt 10.10 und Tab. 10.4 (S. 165).

Übungsaufgaben

(Lösungen s. S. 644)

Intermolekulare Kräfte

11.1 Erklären Sie:
a. Das OF_2-Molekül hat ein Dipolmoment von $1{,}0 \cdot 10^{-30}$ C · m, aber beim BeF_2-Molekül beträgt es null.
b. Das PF_3-Molekül hat ein Dipolmoment von $3{,}4 \cdot 10^{-30}$ C · m, aber beim BF_3-Molekül beträgt es null.

11.2 Bei welchen der in Tab. 9.1 (S. 132) aufgeführten Moleküle ist ein Dipolmoment von null zu erwarten?

11.3 Warum hat Kohlenoxidsulfid (SCO) ein Dipolmoment von $2{,}4 \cdot 10^{-30}$ C · m, aber Kohlendioxid (CO_2) eines von null? Hat Kohlendisulfid (CS_2) ein Dipolmoment?

11.4 Trotz des relativ großen Unterschieds der Elektronegativitäten von C und O hat CO nur ein recht kleines Dipolmoment von $0{,}4 \cdot 10^{-30}$ C · m. Formulieren Sie die Valenzstrichformel und geben Sie eine Erklärung.

11.5 Warum hat das PF_3-Molekül ein Dipolmoment von $3{,}4 \cdot 10^{-30}$ C · m, aber das PF_5-Molekül eines von null?

11.6 Erklären Sie die Reihenfolge für die Schmelzpunkte:

F_2	–233 °C	Cl_2	–103 °C
Br_2	–7 °C	I_2	114 °C

11.7 Aus HF und KF kann die Verbindung KHF_2 hergestellt werden. Erklären Sie die Struktur des HF_2^--Ions.

11.8 Abgesehen von einigen Ausnahmen, sind die Hydrogensalze wie z. B. $NaHSO_4$ besser in Wasser löslich als die normalen Salze wie Na_2SO_4. Warum?

11.9 Wie kann man die unterschiedlichen Siedepunkte folgender Verbindungen erklären:

1,2-Diaminoethan (117 °C) $H_2N{-}CH_2{-}CH_2{-}NH_2$
1-Aminopropan (49 °C) $H_3C{-}CH_2{-}CH_2{-}NH_2$

Zustandsdiagramme

11.10 Verwenden Sie die folgenden Zahlenwerte, um das Zustandsdiagramm für Wasserstoff zu skizzieren: normaler Schmelzpunkt: 14,01 K; normaler Siedepunkt: 20,38 K; Tripelpunkt: 13,95 K und 7,1 kPa; kritischer Punkt: 33,3 K und 1,30 MPa; Dampfdruck bei 10 K: 0,10 kPa.

11.11 Skizzieren Sie das Zustandsdiagramm für Krypton: Sdp.: –152 °C; Smp.: –157 °C; Tripelpunkt: –169 °C und 17,7 kPa; kritischer Punkt: –63 °C und 5,49 MPa; Dampfdruck bei –199 °C: 13 Pa. Hat festes oder flüssiges Kr bei 101 kPa eine höhere Dichte?

11.12 Verwenden Sie das Zustandsdiagramm von Kohlendioxid (Abb. 11.12), um die Phasenumwandlungen und die ungefähren zugehörigen Drücke bzw. Temperaturen anzugeben, wenn:
a. der Druck bei einer konstanten Temperatur von –60 °C allmählich erhöht wird
b. der Druck bei einer konstanten Temperatur von 0 °C allmählich erhöht wird
c. die Temperatur bei einem konstanten Druck von 100 kPa von –80 auf +20 °C erhöht wird
d. die Temperatur bei einem konstanten Druck von 560 kPa von –80 auf +20 °C erhöht wird

11.13 Kann Eis sublimiert werden? Wenn ja, welche Bedingungen wären dazu nötig? (Vgl. Abb. 11.11, S. 179).

12 Feststoffe

Zusammenfassung

In einem *kristallinen Feststoff* nehmen die Atome feste Plätze in einem regelmäßigen, dreidimensional-periodischen und symmetrischen Muster ein. Feststoffe ohne diese Ordnung sind *amorph*.

Kristalline Feststoffe kann man nach der Art der vorhandenen Teilchen und der Bindungskräfte zwischen ihnen in folgender Weise klassifizieren: Ionenkristalle, Molekülkristalle, Gerüststrukturen, Schichtenstrukturen, Kettenstrukturen und metallische Kristalle.

Die räumliche Anordnung der Atome in einem Kristall ist seine *Kristallstruktur*. Die *Elementarzelle* ist eine kleinste Einheit, aus der sich die Kristallstruktur durch wiederholtes Aneinanderreihen aufbauen lässt. Die Elementarzelle wird von den *Basisvektoren* **a**, **b** und **c** aufgespannt. Zur Beschreibung der Symmetrie in Kristallen dienen *Symmetrieoperationen* und *Symmetrieelemente*.

Die Kristallstrukturen der meisten Metalle entsprechen der *kubisch-innenzentrierten*, der *kubisch-dichtesten* oder der *hexagonal-dichtesten Kugelpackung*; in diesen haben die Metall-Atome die Koordinationszahl 8, 12 bzw. 12.

In Ionenkristallen müssen Ionen entgegengesetzter Ladung und unterschiedlicher Größe im richtigen stöchiometrischen Mengenverhältnis so gepackt werden, dass die elektrostatischen Anziehungskräfte überwiegen. Wichtige *Strukturtypen* für Ionenverbindungen der Zusammensetzung 1 : 1 sind der CsCl-, der NaCl- und der Zinkblende-Typ, in denen die Ionen die Koordinationszahl 8, 6 bzw. 4 haben. Der CaF_2- und der Rutil-Typ sind Strukturtypen für die Zusammensetzung 1 : 2 mit Koordinationszahl 8 und 4 bzw. 6 und 3 für Kation und Anion. Welcher Strukturtyp realisiert wird, hängt vom Radienverhältnis r_{M^+}/r_{X^-} ab.

Defektstrukturen und *nichtstöchiometrische* Verbindungen treten auf, wenn Versetzungen, Leerstellen, Besetzung von Zwischengitterplätzen oder Fremdatome in einem Kristall vorkommen. Defekte in Kristallen haben erheblichen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften und sind die Basis für viele technische Anwendungen.

Flüssigkristalle sind Flüssigkeiten mit einer partiellen, kristallähnlichen Ordnung. Die Ordnung lässt sich durch ein elektrisches Feld ändern, worauf die technische Anwendung in Bildschirmen beruht.

Nanostrukturierte Materialien haben Teilchen oder Strukturmerkmale (z. B. Poren) mit einheitlicher Größe im Bereich von 2 bis 1000 Nanometer. Sie verhalten sich anders als dieselben Substanzen in größeren Aggregaten und finden deshalb besondere Anwendungen. Zu ihrer Herstellung dienen elektrochemische Verfahren, die Templat-Synthese mit porösen Schablonen oder mit Tensiden und weitere Verfahren. Dünne Schichten können auf Oberflächen durch physikalische oder chemische Abscheidung aus der Gasphase erzeugt werden.

Übersicht

12.1 Arten von kristallinen Feststoffen · *182*
12.2 Kristallstruktur und Symmetrie · *183*
12.3 Kristallstrukturen von Metallen · *186*
12.4 Ionenkristalle · *189*
12.5 Defektstrukturen · *192*
12.6 Flüssigkristalle · *193*
12.7 Nanostrukturen · *194*

Übungsaufgaben · *196*

Schlüsselworte (s. Glossar)
Kristall
Kristallographie

Amorpher Feststoff
Ionenkristall
Molekülkristall
Gerüststruktur
Schichtenstruktur
Kettenstruktur
Metallische Kristalle

Kristallgitter
primitiv
innenzentriert
flächenzentriert
Elementarzelle
Gitterparameter (Gitterkonstante)

Basisvektor
Symmetrieoperation
Symmetrieelement

Kristallstrukturtypen
Kubisch-dichteste Kugelpackung
Kubisch-innenzentrierte Kugelpackung
Hexagonal-dichteste Kugelpackung

Tetraederlücken
Oktaederlücken

Polymorphie
Modifikation

Radienverhältnisse

Normalerweise sind Feststoffe kristallin. Ein **Kristall** besteht aus Teilchen (Atomen, Molekülen, Ionen), die den Raum über größere Entfernungen in wohldefinierter Ordnung erfüllen. Die Atome sind zwar nicht in Ruhe, ihre Bewegung beschränkt sich jedoch auf Schwingungen um genau festgelegte Plätze. Die Ordnung ist dreidimensional-periodisch und symmetrisch. Allerdings ist die Ordnung nicht perfekt; jeder Kristall hat Baufehler, die von seiner Vorgeschichte abhängen und deren Zahl mit der Temperatur zunimmt.

Im Gegensatz zu einem Kristall haben die Atome in einem **amorphen Feststoff** auch feste Plätze, aber ohne periodische Ordnung. Beispiele sind Gläser, Teer und viele Kunststoffe. Amorphe Feststoffe können als Flüssigkeiten mit extrem hoher Viskosität aufgefasst werden; eine Flüssigkeit, die zum Beispiel in tausend Jahren nur 1 mm fließt, verhält sich wie ein Feststoff. Ein amorpher Feststoff hat keinen definierten Gefrier- oder Schmelzpunkt, sondern erweicht allmählich beim Erwärmen, d. h. die Viskosität nimmt allmählich ab. Deshalb

Defektstrukturen
Zwischengitterplätze
Versetzungen
Punktdefekte
Leerstellen
Frenkel-Defekt
Schottky-Defekt
Nichtstöchiometrische Verbindung
Phasenbreite

Flüssigkristall
Nematische Phase
Smektische Phase
Cholesterische Phase

Nanostrukturen
Mesoporöse Materialen

lässt sich ein erwärmtes, d. h. auf passende Viskosität gebrachtes Glas besonders gut formen und bearbeiten. Bruchflächen von Gläsern sind muschelförmig gekrümmt, im Gegensatz zu den Bruchflächen von kristallinen Feststoffen, die eben sind und charakteristische Winkel miteinander bilden.

Die **Kristallographie** ist die Lehre des Aufbaus, der Eigenschaften und der Symmetrie von Kristallen. Sie ist ein multidisziplinäres Fachgebiet, mit starkem Bezug zur Chemie, Physik, Mathematik, Mineralogie, Molekularbiologie, Materialwissenschaft und Messtechnik.

12.1 Arten von kristallinen Feststoffen

Je nach der Art der Kräfte, die einen Kristall zusammenhalten, kann man Kristalle wie folgt klassifizieren:

Ionenkristalle (Abb. 12.1). Positiv und negativ geladene Ionen werden durch elektrostatische Anziehung zusammengehalten. Es handelt sich um starke Anziehungskräfte, und deshalb haben Ionenkristalle hohe Schmelzpunkte. Sie sind hart und spröde. Abb. 12.3 veranschaulicht was geschieht, wenn man versucht, einen Ionenkristall zu deformieren. Beim Verschieben von einer Ebene von Ionen gegen eine andere, geraten Ionen gleicher Ladung nebeneinander; sie stoßen sich ab, der Kristall zerbricht. Ionenverbindungen sind gute elektrische Leiter, wenn sie geschmolzen oder gelöst sind, nicht aber im kristallinen Zustand, bei dem die Ionen fest auf ihren Plätzen verankert sind.

Abb. 12.1 Ionenkristalle: Fluorit (Flussspat, CaF_2) auf Aurichalcit $(Zn,Cu)_5[(OH)_6(CO_3)_2]$ (Mina Ojuda, Mapimi/Mexiko).
Quelle: O. Medenbach. Zauberwelt der Mineralien.
Sigloch Edition, Künzelsau, 1977.

Molekülkristalle (Abb. 12.2). Moleküle werden nur durch London-Kräfte und eventuell noch durch Dipol-Dipol-Kräfte (auch Wasserstoff-Brücken) zusammengehalten. Diese Kräfte sind um einiges schwächer als die elektrostatischen Kräfte in Ionenkristallen. Dementsprechend sind Molekülkristalle weich und haben relativ niedrige Schmelzpunkte, meist unterhalb von 300 °C. Wegen der zusätzlichen Dipol-Dipol-Anziehungen liegen die Schmelzpunkte von Kristallen aus polaren Molekülen höher als die aus unpolaren, sofern Molekülgröße und -gestalt vergleichbar sind. Molekülkristalle leiten im Allgemeinen nicht den elektrischen Strom.

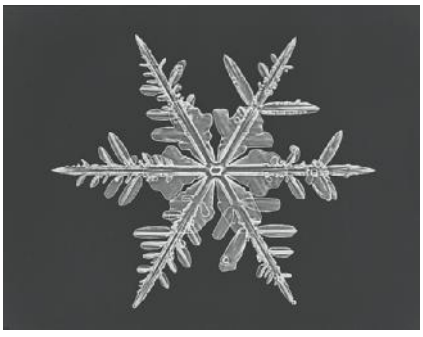


Abb. 12.2 Ein Molekülkristall: Eis.
Quelle: Carl Zeiss, Oberkochen.

Gerüststrukturen (Abb. 12.5). Atome werden durch ein Netzwerk von kovalenten Bindungen zusammengehalten. Bei einer dreidimensional vernetzten Struktur kann der ganze Kristall als ein einziges Riesenmolekül angesehen werden. Im Diamanten sind zum Beispiel Kohlenstoff-Atome in drei Dimensio-

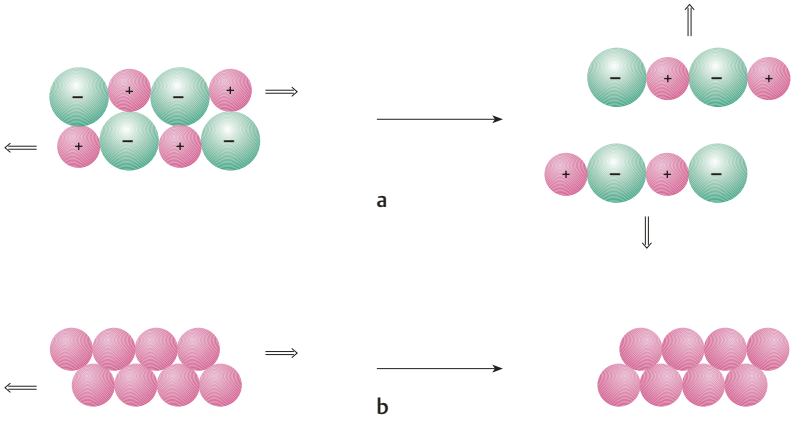


Abb. 12.3 Effekt der Deformation
a bei einem Ionenkristall,
b bei einem Kristall eines Metalls.

nen kovalent zu einem Gerüst verknüpft (Abb. 12.4). Substanzen mit Gerüststruktur haben hohe Schmelzpunkte und sind sehr hart, da eine große Zahl von kovalenten Bindungen aufgebrochen werden muss, um das Kristallgefüge zu zerstören. Kristalle mit Gerüststruktur leiten den elektrischen Strom nicht oder schlecht.

Die Vernetzung durch kovalente Bindungen kann auch auf zwei Dimensionen beschränkt sein. Der Kristall hat dann eine **Schichtenstruktur**. Wenn die Schicht elektrisch neutral ist, so kann man die Schicht als Riesenmolekül ansehen; zwischen den Schichten herrschen dann nur die schwächeren London-Kräfte. Substanzen dieser Art haben hohe Schmelzpunkte, sind aber weich, weil die Schichten gegenseitig verschoben werden können. Graphit (Kohlenstoff, s. S. 427) ist ein Beispiel. Die Schichten können auch elektrisch geladen sein, d. h. schichtenförmige Riesenionen sein; Ionen entgegengesetzter Ladung zwischen den Schichten bewirken den Zusammenhalt von Schicht zu Schicht. Solche Substanzen, zum Beispiel Glimmer (ein Silicat, s. S. 435), haben hohe Schmelzpunkte und sind hart. Allgemein bilden Substanzen mit Schichtenstruktur dünne Kristallblättchen, die leicht zu noch dünneren Blättchen gespalten werden können.

Bei einer kovalenten Vernetzung in nur einer Dimension haben wir eine **Kettenstruktur**. Die parallel gebündelten Ketten werden durch London-Kräfte zusammengehalten, oder, wenn die Kette elektrisch geladen ist, durch Gegenionen zwischen den Ketten. Die Kristalle haben oft eine faserige Gestalt und haben hohe Schmelzpunkte.

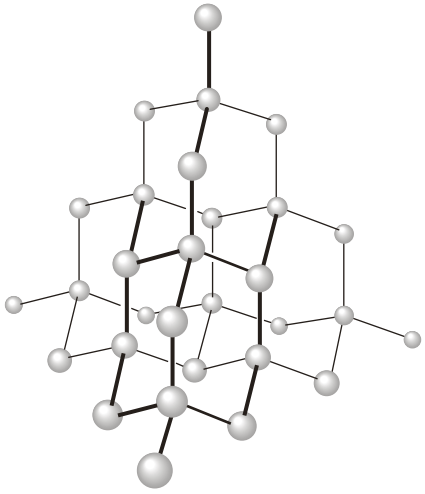


Abb. 12.4 Ausschnitt aus der Diamantstruktur.

deutsch	**englisch**
Gerüststruktur	framework structure
Schichtenstruktur	layer structure

Kristalle von Metallen (s. Abb. 12.6, Gold). Nach dem Modell des Elektronengases haben Metall-Atome ihre Valenzelektronen an eine allen Atomen gemeinsam angehörende Elektronenwolke abgegeben. Die positiv geladenen Atomrümpfe nehmen feste Plätze im Kristall ein; die Elektronen können sich frei durch den ganzen Kristall bewegen. Die Stärke der Bindung hängt von der Anzahl der abgegebenen Elektronen ab. Sie kann relativ schwach sein wie bei den Alkalimetallen aber auch extrem stark wie bei den Metallen der 5. und 6. Nebengruppe.

In den Strukturen der Metalle sind die Atome dicht zusammengepackt. Im Gegensatz zu Ionenkristallen sind Metalle gut deformierbar und lassen sich hämmern, schmieden und ziehen. Beim Deformieren können die Metall-Atome gegenseitig verschoben werden, ohne dass Bindungen gelöst werden. (Abb. 12.3). Wegen der frei beweglichen Elektronen sind Metalle gute elektrische Leiter.

Die Eigenschaften der verschiedenen Arten von Kristallen sind in Tab. 12.1 zusammengestellt.

Abb. 12.5 Kristall mit Gerüststruktur: Quarz (SiO_2). Quelle: Carl Zeiss, Oberkochen.

12.2 Kristallstruktur und Symmetrie

Die dreidimensional-periodische Anordnung der Teilchen in einem Kristall ist seine **Kristallstruktur**.

Von der Kristallstruktur kann man ein **Kristallgitter** mit lauter gleichen **Elementarzellen** ableiten (Abb. 12.7). Die Elementarzelle wird von den drei **Basisvektoren a, b** und **c** aufgespannt. Die Längen *a*, *b* und *c* der Basisvektoren sowie die Winkel γ, α und β zwischen ihnen sind die sechs **Gitterparameter** (**Gitterkonstanten**). Das Kristallgitter ist als die Menge aller Vektoren

$\mathbf{t} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$

definiert, mit u, v, w = beliebig ganzzahlig positiv oder negativ.

Zur Beschreibung einer Kristallstruktur genügt es, den Inhalt einer Elementarzelle zu kennen. Die Atome nehmen bestimmte Plätze in der Elementarzelle ein, die man mit je drei Atomkoordinaten *x*, *y*, *z* erfassen kann (S. 200). Die Gesamtstruktur besteht aus lückenlos in allen Raumrichtungen aneinander-

Abb. 12.6 Einige kristalline Mineralien. Quelle: O. Medenbach, Zauberwelt der Mineralien. Sigloch Edition, Künzelsau, 1977.

1. Zeile, **a**: Gold (kubisch) (Zalatna/Rumänien)
   b: Gips ($CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$; monoklin) (Eisleben/Harz)
2. Zeile, **c**: Realgar (As_4S_4; monoklin) auf Colemanit ($Ca[B_3O_4(OH)_3] \cdot H_2O$) (Emet/Türkei)
   d: Calcit (Kalkspat, $CaCO_3$; trigonal) (Egremont/Cornwall)
3. Zeile, **e**: Galenit (Bleiglanz, PbS; kubisch) und Siderit ($FeCO_3$, trigonal) auf Quarz (SiO_2) (Neudorf/Harz)
   f: Wavellit ($Al_3[(OH)_3(PO_4)_2] \cdot 5\,H_2O$; orthorhombisch) (Langenstriegis/Sachsen)
4. Zeile, **g**: Magnetit (Magneteisenerz, Fe_3O_4; kubisch) (Kollergraben, Binnental/Schweiz)
   h: Turmalin ($NaMg_3Al_6[(OH)_4(BO_3)_3(Si_6O_{18})]$; trigonal) (Minas Gerais/Brasilien)

Tab. 12.1 Arten von kristallinen Feststoffen.

Kristallart	Teilchen	Bindungskräfte	Typische Eigenschaften	Beispiele
Ionenkristall	positive und negative Ionen	elektrostatische Anziehung	hoher Smp., hart, spröde elektrischer Isolator	NaCl, BaO, KNO_3
Molekülkristall	polare Moleküle	London- und Dipol-Dipol-Anziehung	niedriger Smp., weich, elektrischer Isolator	H_2O, NH_3, SO_2
	unpolare Moleküle	London-Anziehung		H_2, Cl_2, CH_4
Gerüststruktur (Raumnetzstruktur)	Atome	kovalente Bindungen	hoher Smp., sehr hart, elektrischer Isolator	Diamant, SiC, SiO_2
Schichtenstruktur	Atome	kovalente Bindungen in 2 Dimensionen, London-Kräfte	hoher Smp., weich	Graphit, CdI_2, MoS_2
	Atome und Ionen	kovalente Bindungen in 2 Dimensionen, elektrostatische Anziehung	hoher Smp., zum Teil mit Wasser quellbar, elektischer Isolator	Glimmer, Kaolinit (Ton)
Kettenstruktur	Atome	kovalente Bindungen in 1 Dimension, London-Kräfte, evtl. Dipol-Dipol-Anziehung	faserig, zum Teil zu viskoser Flüssigkeit schmelzbar	SiS_2, Selen
	Atome und Ionen	kovalente Bindungen in 1 Dimension, elektrostatische Anziehung	faserig, elektrischer Isolator	Asbest
Metallkristall	Atome und bewegliche Elektronen	delokalisierte Bindungen in 3 Dimensionen	verformbar, metallisch glänzend, elektrisch leitend	Cu, Ag, Fe, Na

gereihten gleichen Zellen mit gleichem Inhalt. Die chemische Zusammensetzung in einer Elementarzelle entspricht exakt der Zusammensetzung der Substanz.

Charakteristisches Merkmal eines Kristalls ist seine Symmetrie. Eine **Symmetrieoperation** ist eine Abbildung, die sich vom ursprünglichen Objekt nicht unterscheiden läßt; sie kann beliebig häufig wiederholt werden. Eine Abbildung ist eine Vorschrift, die jeden Punkt im Raum auf genau einen Bildpunkt transferiert. Symmetrieoperationen sind (Abb. 12.7 und Abb. 12.8):

- (*Symmetrie-*)*Translation* = Verschiebung des Kristallgitters um einen beliebigen Gittervektor **t**
- *Drehung* um eine *N*-zählige Drehachse um einen Winkel von 360°/*N*, *N* ganzzahlig
- *Inversion* an einem Inversionspunkt (Symmetriezentrum)
- *Spiegelung* an einer Spiegelebene
- *Inversionsdrehung* = Drehung gekoppelt mit einer Inversion an einem Punkt auf der Drehachse (Drehung und Inversion unmittelbar aufeinanderfolgend).

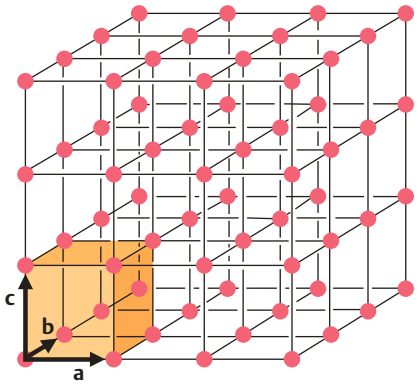


Abb. 12.7 Kubisch-primitives Gitter. Eine Elementarzelle ist farbig hervorgehoben. **a**, **b** und **c** sind die Basisvektoren

In Kristallen können weitere Symmetrieoperationen vorkommen, bei denen eine Drehung oder eine Spiegelung mit einer Translation gekoppelt ist (Schraubenachsen, Gleitspiegelebenen).

Drehachse, Spiegelebene, Inversionspunkt und *Inversionsachse* (sowie Schraubenachse und Gleitspiegelebene) sind **Symmetrieelemente**. Sie behalten bei Ausführung der Symmetrieoperation ihre Lage. Zur Bezeichnung der Symmetrie von Molekülen und Kristallen gibt es eine ausgefeilte Symbolik, auf die wir hier nicht eingehen (Schoenflies-Symbole, nur für Moleküle geeignet; Hermann-Mauguin-Symbole, in der Kristallographie üblich).

Atome, die über eine Symmetrieoperation aufeinander abgebildet werden, sind *symmetrieäquivalent*.

Man verwechsle nicht die Begriffe *Kristallstruktur* und *Kristallgitter*, und man vermenge sie auch nicht. Es gibt keine „Gitterstruktur“ und auch kein „Natriumchlorid-Gitter“, sondern eine Natriumchlorid-Struktur mit einem flächenzentrierten Kristallgitter. Man verwechsle auch nicht *Symmetrieoperation* und *Symmetrieelement*.

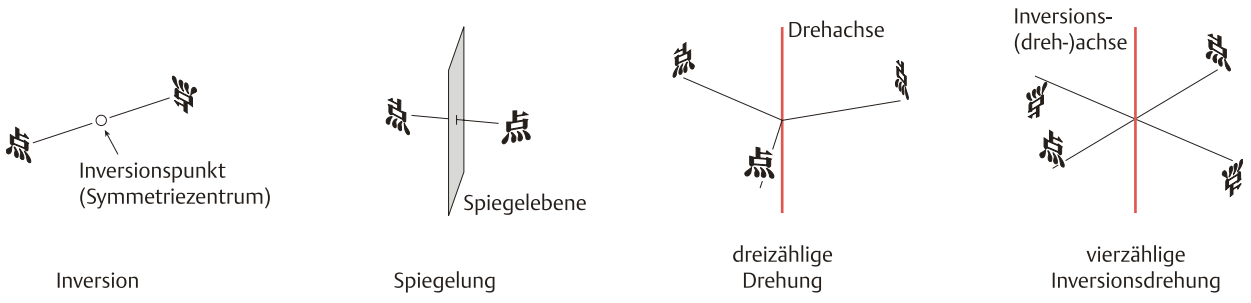


Abb. 12.8 Einige Symmetrieoperationen. 点 = chinesisches Zeichen für Punkt (gesprochen dian).

Anstelle der Inversionsdrehung kann man auch die *Drehspiegelung* verwenden = Drehung gekoppelt mit einer Spiegelung an einer Ebene senkrecht zur Drehachse. Es genügt jedoch, eine der beiden Symmetrieoperationen zu berücksichtigen, weil sie dasselbe ergeben, wenn auch mit verschiedenen Zähligkeiten, sofern diese nicht durch 4 teilbar ist. Eine dreizählige Inversionsdrehung ist dasselbe wie eine sechszählige Drehspiegelung.

Zwei symmetrieäquivalente Atome sind gleich, aber nicht „identisch". Identisch bedeutet *ein und dasselbe*. In Chemie und Physik ist es schlechter Brauch geworden, „identisch" zu sagen, wenn „gleich" gemeint ist. Der Ausdruck „fast identisch" ist Unsinn.

Jeder Kristall hat *Translationssymmetrie*. Die Translation ist die wichtigste Symmetrieoperation bei Kristallen. Einzelne Moleküle können dagegen keine Translationssymmetrie haben. In Kristallen können bei Drehungen nur die Winkel von 60°, 90°, 120° und 180° vorkommen.

Je nach ihrer Symmetrie können Kristalle einem von sieben **Kristallsystemen** zugeteilt werden. Zu jedem Kristallsystem gehören bestimmte metrische Beziehungen der Gitterparameter (Abb. 12.9).

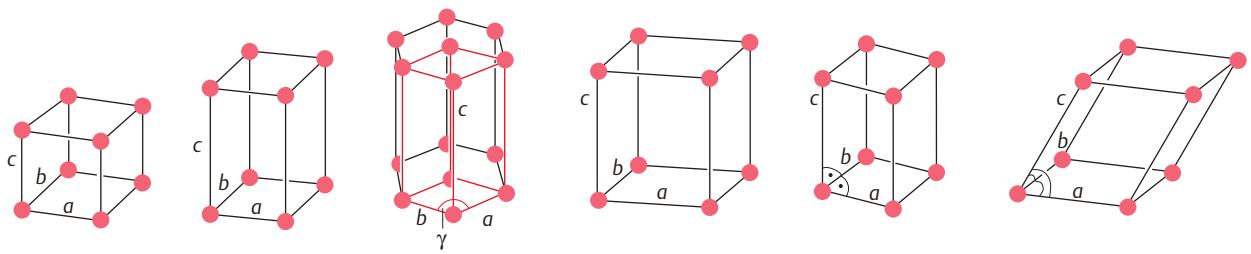
Aus der Definition des Kristallgitters folgt, dass die Eckpunkte der Elementarzelle symmetrieäquivalent sind. Eine **zentrierte Zelle** hat zusätzlich *symmetrieäquivalente* (und somit gleiche) Punkte in den Flächenmitten oder im Inneren der Elementarzelle; zentrierte kubische Zellen sind in Abb. 12.10 gezeigt.

Beim Abzählen der Atome in einer Elementarzelle gilt Folgendes:

Atome in den acht Eckpunkten der Elementarzelle gehören je nur zu einem Achtel zur Zelle, da dort je acht Elementarzellen zusammentreffen (Abb. 12.11). Ein Atom auf einer Kante der Elementarzelle gehört vier Elementarzellen zu je einem Viertel an. Ein Atom auf einer Fläche der Elementarzelle gehört zwei Elementarzellen je zur Hälfte an. Die Zahl Z der symmetrieäquivalenten Atome in den Elementarzellen von Abb. 12.10 ist demnach: primitiv, $Z = 1$; innenzentriert, $Z = 2$; flächenzentriert, $Z = 4$.

12.3 Kristallstrukturen von Metallen

Die Mehrzahl der Metalle bildet Kristalle, die einem der drei folgenden **Kristallstrukturtypen** angehören: die kubisch-innenzentrierte Kugelpackung, die kubisch-dichteste Kugelpackung oder die hexagonal-dichteste Kugelpackung. Man betrachtet die Metall-Atome im Kristall als einander berührende Kugeln. Die



Kubisch
$a = b = c$
$\alpha = \beta = \gamma = 90°$

tetragonal
$a = b \neq c$
$\alpha = \beta = \gamma = 90°$

hexagonal, trigonal
$a = b \neq c$
$\alpha = \beta = 90°$
$\gamma = 120°$

(ortho-)rhombisch
$a \neq b \neq c$
$\alpha = \beta = \gamma = 90°$

monoklin
$a \neq b \neq c$
$\alpha = \gamma = 90°$
$\beta \neq 90°$

triklin
$a \neq b \neq c$
$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$

Abb. 12.9 Metrik der Elementarzellen der verschiedenen Kristallsysteme.
Die mit dem Zeichen ≠ bezeichneten Ungleichheiten können auch zufällig (fast) gleich sein. Maßgeblich für die Zuordnung zum Kristallsystem ist die Kristallsymmetrie, nicht die Metrik der Elementarzelle.

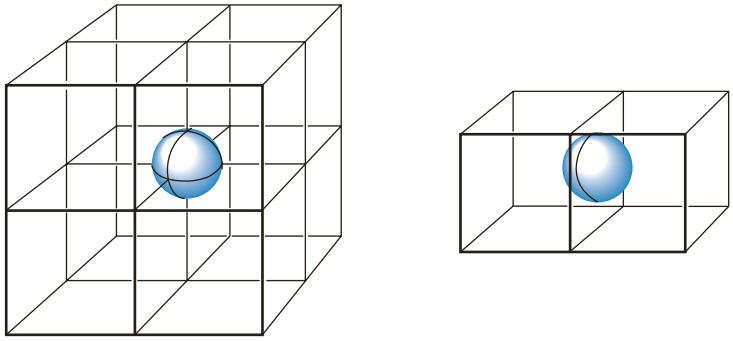


Abb. 12.11 Atome in Elementarzellen. Links: Ein Atom in einer Ecke einer Elementarzelle gehört gleichzeitig acht Elementarzellen zu je $\frac{1}{8}$ an. **Rechts:** Ein Atom auf einer Fläche gehört zwei Elementarzellen zu je $\frac{1}{2}$ an.

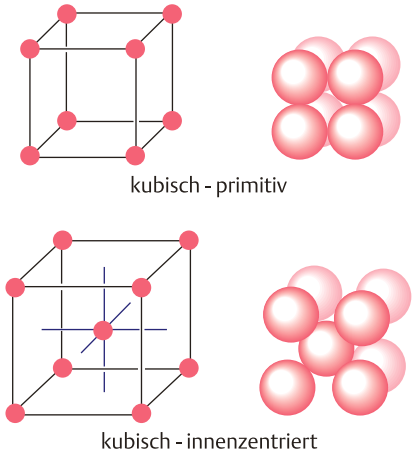


Abb. 12.10 Kubische Elementarzellen.

Hälfte des Abstands zwischen den Atomkernen von zwei benachbarten Metall-Atomen bezeichnet man als den **metallischen Atomradius**; damit wird die effektive Atomgröße in Metallkristallen erfasst (vgl. Abschnitt 7.1, S. 99).

Bei der **kubisch-innenzentrierten Kugelpackung** (Abb. 12.10) befindet sich ein Atom in der Mitte der würfelförmigen Elementarzelle; es ist von den acht Atomen in den Ecken der Elementarzelle umgeben, d. h. es hat die Koordinationszahl 8. Ein Atom in einer der Ecken der Elementarzelle hat genau die gleiche Umgebung: seine 8 Nachbaratome sind die Atome in den Würfelmitten der acht Würfel, die sich an der fraglichen Ecke begegnen. Aus dem durch Röntgenbeugung bestimmten Gitterparameter a kann man leicht den metallischen Atomradius r berechnen; da sich die Atome in Richtung der Raumdiagonalen des Würfels berühren, muss die Raumdiagonale 4 Atomradien lang sein: $r = \frac{1}{4} a\sqrt{3}$ (Abb. 12.10, Mitte und Abb. 12.12 oben). Die Kugeln in einer kubisch-innenzentrierten Kugelpackung erfüllen den Raum zu 68 %.

Beispiel 12.1

Natrium kristallisiert kubisch-innenzentriert, die Kantenlänge der Elementarzelle beträgt 430 pm. Welchen metallischen Atomradius hat ein Na-Atom? Welche Dichte hat kristallines Natrium?

$$r(\mathrm{Na}) = \tfrac{1}{4} a\sqrt{3} = \tfrac{1}{4} \cdot 430 \cdot \sqrt{3}\ \mathrm{pm} = 186\ \mathrm{pm}$$

Das Volumen der Elementarzelle ist

$$V = a^3 = 430^3\ \mathrm{pm}^3 = 7{,}95 \cdot 10^{-23}\ \mathrm{cm}^3$$

Die Masse in einer Elementarzelle ist die Masse von zwei Na-Atomen:

$$m(\mathrm{Na}) = 2 \cdot \frac{M(\mathrm{Na})}{N_A} = 2 \cdot \frac{23{,}0\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}}{6{,}022 \cdot 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}} = 7{,}64 \cdot 10^{-23}\ \mathrm{g}$$

Die Dichte von kristallinem Natrium beträgt

$$\rho(\mathrm{Na}) = \frac{m(\mathrm{Na})}{V} = \frac{7{,}64 \cdot 10^{-23}\ \mathrm{g}}{7{,}95 \cdot 10^{-23}\ \mathrm{cm}^3} = 0{,}961\ \mathrm{g/cm}^3$$

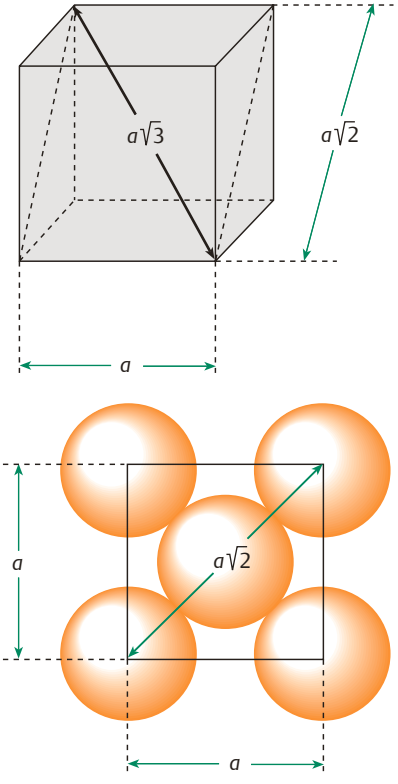


Abb. 12.12 Zusammenhang zwischen Gitterparameter a und der Länge der Raumdiagonalen und der Flächendiagonalen eines Würfels.

Bei den **dichtesten Kugelpackungen** wird eine Raumerfüllung von 74 % erreicht. Dichteste Kugelpackungen kann man sich durch Stapelung von hexagonalen Kugelschichten entstanden denken. In einer *hexagonalen Kugelschicht* ist jede Kugel von sechs anderen Kugeln umgeben; zwischen je drei Kugeln bleibt eine Lücke. Die hexagonalen Kugelschichten werden gegenseitig versetzt

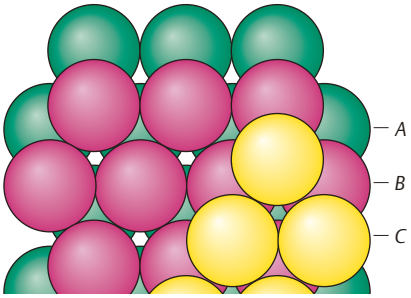


Abb. 12.13 Relative Lage von hexagonalen Schichten in einer dichtesten Kugelpackung.

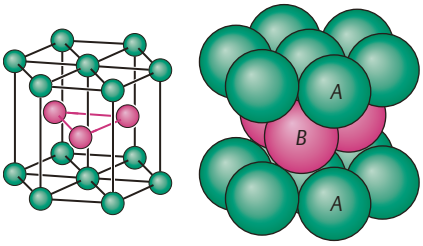


Abb. 12.14 Ausschnitt aus der hexagonal-dichtesten Kugelpackung.

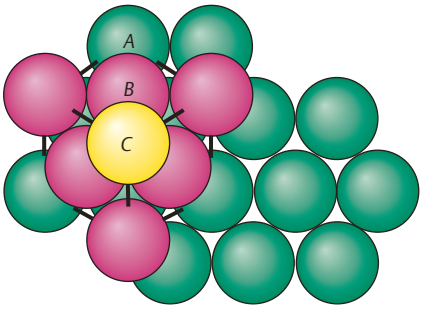


Abb. 12.15 Ausschnitt aus der kubisch-dichtesten Kugelpackung. Die kubisch-flächenzentrierte Elementarzelle ist eingezeichnet.

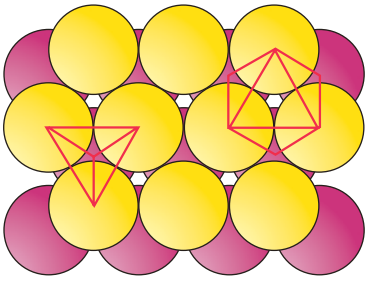


Abb. 12.16 Tetraeder- und Oktaederlücken in einer dichtesten Kugelpackung.

gestapelt, damit die Kugeln einer Schicht über Lücken der vorangehenden Schicht zu liegen kommen (Abb. 12.13).

Nennen wir die Lage der ersten Kugelschicht *A* und die der zweiten *B*. Eine dritte Kugelschicht kann wieder eine Lage *A* einnehmen, d. h. deckungsgleich über der ersten Schicht liegen, sie kann aber auch eine dritte Lage *C* einnehmen. Die Kugelpackung mit der Stapelfolge *ABAB*... heißt **hexagonal-dichteste Kugelpackung** (Abb. 12.14).

Die Stapelfolge der **kubisch-dichtesten Kugelpackung** ist *ABCABC*...; diese Packung ist identisch mit der kubisch-flächenzentrierten Packung von Kugeln (Abb. 12.10). Die hexagonalen Kugelschichten in der kubisch-dichtesten Kugelpackung verlaufen senkrecht zu den Raumdiagonalen der kubisch-flächenzentrierten Elementarzelle (Abb. 12.15). Der Radius einer Kugel ergibt sich aus der Gitterkonstanten a der kubisch-flächenzentrierten Elementarzelle gemäß $r = \frac{1}{4} a\sqrt{2}$ (Abb. 12.12 unten).

In beiden dichtesten Kugelpackungen hat ein Atom jeweils die Koordinationszahl 12: sechs Nachbarkugeln in der hexagonalen Schicht und je drei Nachbarkugeln in der Schicht darüber und darunter.

Eine Gruppe von drei Kugeln einer hexagonalen Schicht bildet mit der über der Lücke befindlichen Kugel der nächsten Schicht eine tetraedrische Anordnung; die Verbindungslinien zwischen den Kugelmitten ergeben ein Tetraeder. Die Lücke zwischen den vier Kugeln ist eine **Tetraederlücke** (Abb. 12.16). Wenn die Kugeln den Radius r haben, dann passt in die Tetraederlücke eine kleinere Kugel mit Radius

$$(\tfrac{1}{2}\sqrt{6} - 1) \cdot r = 0{,}225 \cdot r$$ (zur Berechnung vgl. Abb. 12.19, S. 191).

Eine dichteste Kugelpackung hat immer doppelt so viele Tetraederlücken wie Kugeln.

Zwischen einer Gruppe von drei Kugeln einer hexagonalen Schicht und einer Gruppe von drei Kugeln der nächsten Schicht tritt eine weitere Art von Lücke auf, die **Oktaederlücke**. Die Verbindungslinien zwischen den Mittelpunkten der sechs Kugeln bilden ein Oktaeder (Abb. 12.16). In eine Oktaederlücke passt eine kleinere Kugel mit Radius

$$(\sqrt{2} - 1) \cdot r = 0{,}414 \cdot r$$

d. h. eine Oktaederlücke ist größer als eine Tetraederlücke. Die Zahl der Oktaederlücken in einer dichtesten Kugelpackung ist immer genauso groß wie die Zahl der Kugeln.

Oktaeder- und Tetraederlücken sind zum Verständnis der Strukturen zahlreicher Verbindungen von Bedeutung. Viele Verbindungen haben eine Struktur, bei der Atome eines Elements eine dichteste Kugelpackung bilden und Atome eines anderen Elements in alle oder in einen Teil der Oktaeder- oder Tetraederlücken eingelagert sind.

Die Kristallstrukturtypen der Metalle sind in Tab. 12.2 zusammengestellt. Die meisten Metalle kristallisieren mit der kubisch-innenzentrierten, der kubisch-dichtesten oder der hexagonal-dichtesten Kugelpackung. Die dichteste Packung der Atome erklärt die relativ hohen Dichten der Metalle. Die Strukturen einiger Metalle gehören nicht den beschriebenen Strukturtypen an (z. B. Mangan und Uran). Viele Metalle zeigen die Erscheinung der **Polymorphie:** bei unterschiedlichen Bedingungen (unterschiedlichen Temperaturen oder Drücken) nehmen sie unterschiedliche Kristallstrukturen an; die einzelnen Strukturen nennt man **Modifikationen** oder **polymorphe Formen**. Durch Temperatur- oder Druckänderung kann eine **Phasenumwandlung** eintreten, bei der sich die Kristallstruktur im festen Zustand von einer zu einer anderen Modifikation

Tab. 12.2 Kristallstrukturtypen von Metallen bei Normbedingungen.

Li *i*	Be *h*													
Na *i*	Mg *h*												Al *c*	
K *i*	Ca *c*	Sc *h*	Ti *h*	V *i*	Cr *i*	Mn ⋈	Fe *i*	Co *h*	Ni *c*	Cu *c*	Zn *h**	Ga ⋈		
Rb *i*	Sr *c*	Y *h*	Zr *h*	Nb *i*	Mo *i*	Tc *h*	Ru *h*	Rh *c*	Pd *c*	Ag *c*	Cd *h**	In *c**	Sn ⋈	
Cs *i*	Ba *i*	La *hc*	Hf *h*	Ta *i*	W *i*	Re *h*	Os *h*	Ir *c*	Pt *c*	Au *c*	Hg *c**	Tl *h*	Pb *c*	
Fr	Ra *i*	Ac *c*	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn		Fl	

Ce *c*	Pr *hc*	Nd *hc*	Pm *hc*	Sm *hhc*	Eu *i*	Gd *h*	Tb *h*	Dy *h*	Ho *h*	Er *h*	Tm *h*	Yb *c*	Lu *h*
Th *c*	Pa ⋈	U ⋈	Np ⋈	Pu ⋈	Am *hc*	Cm *hc*	Bk *c,hc*	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

h = hexagonal-dichteste Kugelpackung
c = kubisch-dichteste Kugelpackung
hc, hhc = dichteste Kugelpackungen mit anderen Stapelfolgen (z.B. *ABAC*...)
i = kubisch-innenzentrierte Kugelpackung
⋈ = eigener Strukturtyp
* = etwas verzerrt

umwandelt. Zum Beispiel existieren von Calcium Modifikationen mit jeder der drei beschriebenen Kugelpackungen, je nach Temperatur oder Druck. Die in Tab. 12.2 angegebenen Kristallstrukturtypen sind unter Normbedingungen stabil. Außer den Metallen bilden auch die Edelgase im festen Zustand dichteste Kugelpackungen.

12.4 Ionenkristalle

In einem Ionenkristall müssen Ionen entgegengesetzter Ladung und unterschiedlicher Größe im richtigen stöchiometrischen Zahlenverhältnis gepackt sein, wobei die elektrostatischen Anziehungskräfte gegenüber den elektrostatischen Abstoßungskräften überwiegen müssen. Die Energie der elektrostatischen Wechselwirkung E_{el} (Coulomb-Energie) zwischen zwei Ionen mit den Ladungen q_1 und q_2, die sich im Abstand d voneinander befinden, ist

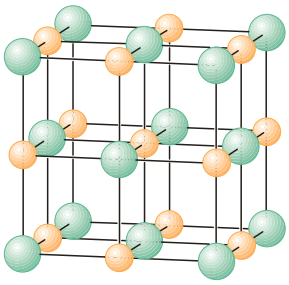
$$E_{el} = k \cdot \frac{q_1 \cdot q_2}{d} \qquad k = 8{,}988 \cdot 10^9\ \mathrm{J \cdot m/C^2}$$

Wenn die Ladungen gleiches Vorzeichen haben, stoßen sich die Ionen ab und E_{el} ist *positiv* (Energie wird benötigt um die Ionen einander näherzubringen). Bei entgegengesetzten Vorzeichen kommt es zur Anziehung und E_{el} ist *negativ* (Energie wird frei beim Zusammenführen der Ionen). Die stabilste Struktur für eine Verbindung hat eine möglichst große Zahl von möglichst kurzen Kation-Anion-Abständen.

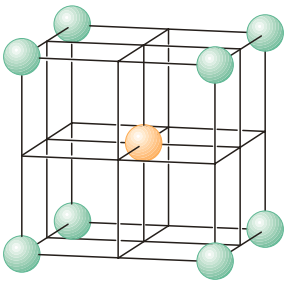
Die drei wichtigsten Strukturtypen für Ionenverbindungen der Formel MX sind in Abb. 12.17 gezeigt. Sie werden nach einem Vertreter benannt, zum Beispiel Cäsiumchlorid-Typ. In allen drei Fällen sind genauso viele Kationen wie Anionen in der Elementarzelle (je eines bei CsCl, je vier bei NaCl und ZnS). Das stöchiometrische Verhältnis 1 : 1 ist damit erfüllt.

In der *Cäsiumchlorid*-Struktur hat das Cs^+-Ion acht Cl^--Ionen als nächste Nachbarn, seine Koordinationszahl ist 8; jedes Cl^--Ion hat acht Cs^+-Ionen als nächste Nachbarn, seine Koordinationszahl ist ebenfalls 8. Im *Natriumchlorid* ist jedes Na^+-Ion von sechs Cl^--Ionen und umgekehrt umgeben; beide Ionen haben Koordinationszahl 6. In der *Zinkblende-Struktur* (ZnS), hat das Zn^{2+}-Ion vier S^{2-}-Ionen als nächste Nachbarn, jedes S^{2-}-Ion ist von vier Zn^{2+}-Ionen umgeben; beide Ionen haben Koordinationszahl 4. Wegen der größeren Zahl von Kation-Anion-Kontakten könnte man denken, der Cäsiumchlorid-Typ müsste die stabilste Struktur ergeben.

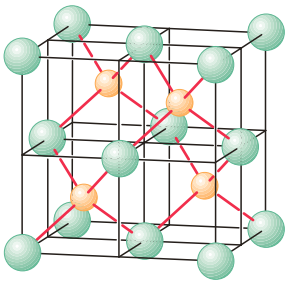
deutsch	**englisch**
Gitter	lattice
Elementarzelle	unit cell
kubisch-innenzentriert	body-centered cubic (b.c.c.)
flächenzentriert	face-centered (f.c.)
hexagonal-dichteste Kugelpackung	hexagonal closest-packing (h.c.p.) of spheres
Oktaederlücke	octahedral void



Natriumchlorid-Typ (NaCl)



Cäsiumchlorid-Typ (CsCl)



Zinkblende-Typ (ZnS)

Abb. 12.17 Kristallstrukturtypen für Ionenverbindungen der Zusammensetzung MX. Gelbe Atome stellen die Kationen dar. Zur besseren Übersicht sind die Ionen zu klein dargestellt; tatsächlich berühren sich Kationen und Anionen.

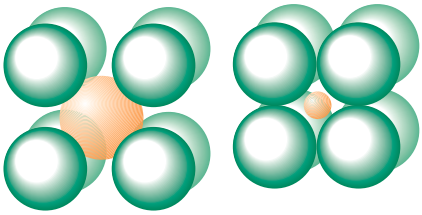


Abb. 12.18 Der Cäsiumchlorid-Typ links: mit Kation-Anion-Kontakten rechts: ohne Kation-Anion-Kontakte (Kation gelb).

Es ist jedoch ein weiterer Faktor zu berücksichtigen: die relative Größe von Kation zu Anion, ausgedrückt durch das Verhältnis der Ionenradien r_{M^+}/r_{X^-}. Im Cäsiumchlorid steht jedes der acht nächsten Cl^--Ionen in Kontakt zum Cs^+-Ion (Abb. 12.18 links). Tritt an die Stelle des Cs^+-Ions ein bedeutend kleineres Kation, so kommt es zu Kontakten zwischen den Cl^--Ionen, während das Kation nicht mehr in Berührung zu den Anionen steht (Abb. 12.18 rechts). Der Kation-Anion-Abstand wäre größer als notwendig, die Anziehung geringer als möglich. In diesem Fall ist eine Struktur mit kleinerer Koordinationszahl günstiger. Nimmt man als Grenzwert den Fall an, bei dem Kation und Anion sich gerade noch berühren und die Anionen gerade schon in Kontakt miteinander sind, dann kann man das zugehörige Radienverhältnis r_{M^+}/r_{X^-} berechnen.

Bei reinen Ionen-Verbindungen ist die zugehörige Struktur nur stabil, solange das tatsächliche Radienverhältnis größer als der berechnete Grenzwert ist (Abb. 12.19); wegen oft vorhandener kovalenter Bindungsanteile gibt es allerdings viele Ausnahmen.

Die NaCl-Struktur kann man als eine kubisch-dichteste Kugelpackung von Cl^--Ionen auffassen (flächenzentrierte Anordnung der Cl^--Ionen); alle Oktaederlücken der Kugelpackung sind mit Na^+-Ionen besetzt.

Die beiden wichtigsten Strukturtypen für Ionenverbindungen der Zusammensetzung MX_2 und M_2X sind in Abb. 12.20 gezeigt. Beim *Fluorit-Typ* (Flussspat-Typ, CaF_2) ist das Kation (Ca^{2+}) von acht Anionen (F^-) umgeben, jedes Anion ist tetraedrisch von vier Kationen umgeben. Die Koordinationszahlen verhalten sich wie 8 : 4. Dieses Zahlenverhältnis ist notwendig, um der Zusammensetzung zu entsprechen. Kationen und Anionen können bei diesem Strukturtyp vertauscht sein; Natriumoxid (Na_2O) kristallisiert zum Beispiel genauso wie CaF_2, jedoch mit den Na^+-Ionen auf den F^--Positionen und den O^{2-}-Ionen auf den Ca^{2+}-Positionen („anti-Fluorit-Typ“). Die Na_2O-Struktur kann man mit der Zinkblende-Struktur vergleichen. Die Anionen nehmen in beiden Fällen die gleichen Positionen in der Elementarzelle ein (flächenzentrierte Anordnung). Die Kationen befinden sich in den Mitten der kleineren Achtelwürfel, die entstehen, wenn man die Elementarzelle in acht Würfel zerlegt. Beim Na_2O sind alle acht Achtelwürfel besetzt, bei der Zinkblende sind nur vier davon besetzt.

In der Rutil-Struktur (TiO_2) sind die Ti^{4+}-Ionen oktaedrisch von sechs O^{2-}-Ionen umgeben, sie haben Koordinationszahl 6; der Zusammensetzung entsprechend müssen dann die O^{2-}-Ionen Koordinationszahl 3 haben, sie sind dreieckig-planar von drei Ti^{4+}-Ionen umgeben. Der Rutil-Typ ist der bevorzugte Strukturtyp für Ionenverbindungen der Zusammensetzung MX_2 bei Koordinationszahl 6 des Kations.

Um die Koordinationszahlen in der chemischen Formel zum Ausdruck zu bringen, kann man die *Niggli-Formeln* verwenden.

Niggli-Formeln:

$CsCl_{8/8}$ $NaCl_{6/6}$ $ZnS_{4/4}$
$CaF_{8/4}$ $TiO_{6/3}$
allgemein: im Zähler Koordinationszahl des Kations
im Nenner Koordinationszahl des Anions
Wert des Bruches ist gleich dem stöchiometrischen Koeffizienten

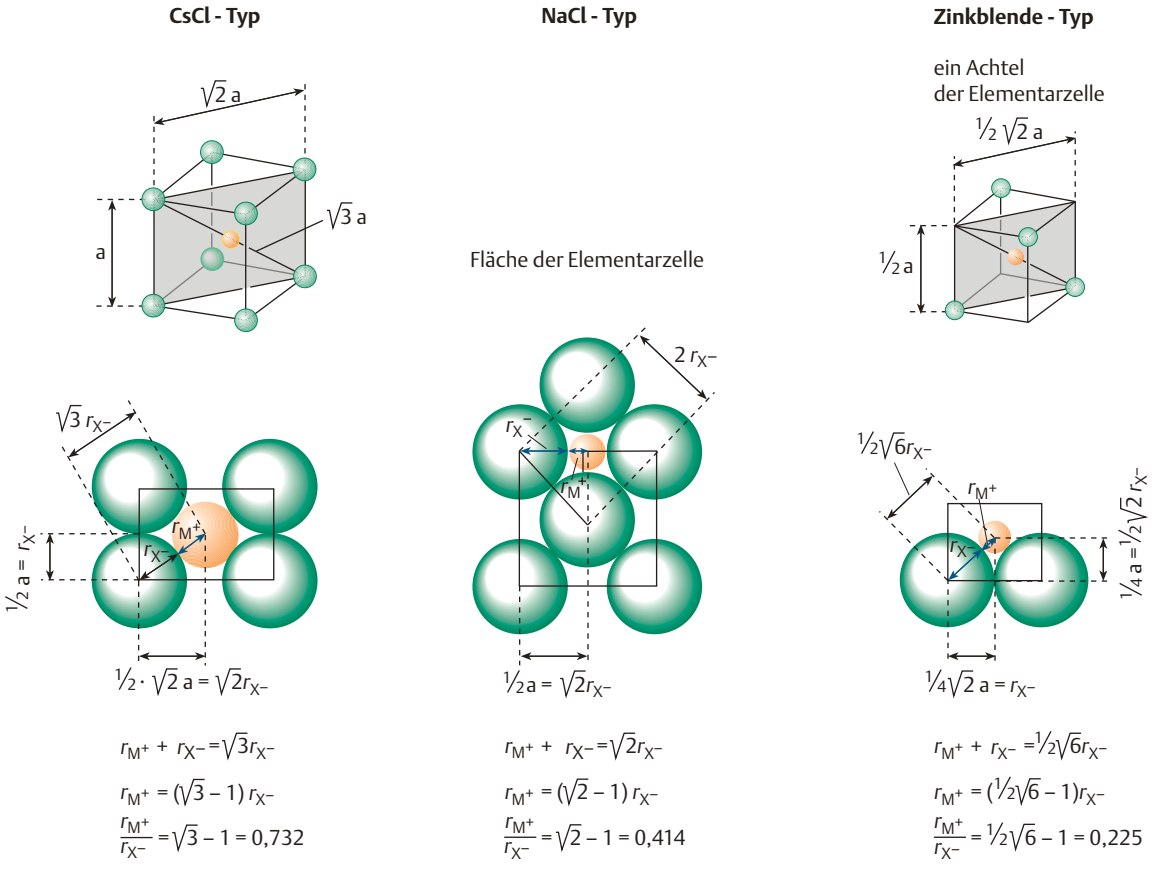
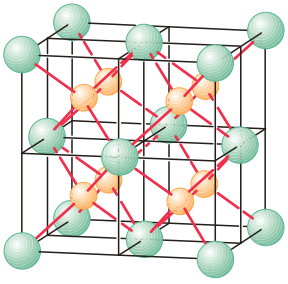


Abb. 12.19 Berechnung der Grenzradienverhältnisse r_{M^+}/r_{X^-}, die beim CsCl-, NaCl- und Zinkblende-Typ in der Regel nicht unterschritten werden.

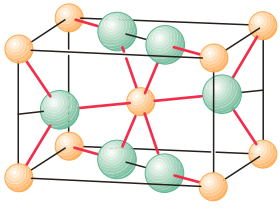
Beispiele für Verbindungen, die in den beschriebenen Strukturtypen kristallisieren, sind in Tab. 12.3 aufgeführt. Zahlenwerte für Ionenradien finden sich in Tab. 7.5 und Tab. 7.6 (S. 111).

Tab. 12.3 Wichtige Strukturtypen für Ionenverbindungen.

Struktur-typ	Mindestradienver-hältnis r_{M^+}/r_{X^-}	K.Z. Kation	K.Z. Anion	Beispiele
Cäsium-chlorid	0,732	8	8	CsCl, CsBr, CsI, TlCl, TlI, NH_4Cl
Natrium-chlorid	0,414	6	6	Halogenide von Li^+, Na^+, K^+, Rb^+ Oxide und Sulfide von Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Ni^{2+}; AgF, AgCl, AgBr, NH_4I
Zink-blende	0,225	4	4	BeS, ZnS, CdS, CuCl, CuBr, CuI, AgI
Fluorit	0,732	8	4	CaF_2, SrF_2, BaF_2, CdF_2, $SrCl_2$, $BaCl_2$, ThO_2
Antifluorit	0,225 (r_{X^-}/r_{M^+})	4	8	Li_2O, Na_2O, K_2O, Rb_2O
Rutil	0,414	6	3	TiO_2, SnO_2, MnO_2, MgF_2, NiF_2, FeF_2, ZnF_2



Fluorit-Typ: Kationen grün (MX_2)
Antifluorit-Typ: Anionen grün (M_2X)



Rutil-Typ: (Anionen grün)

Abb. 12.20 Kristallstrukturtypen für Ionen-Verbindungen MX_2 und M_2X.

12.5 Defektstrukturen

deutsch	englisch
Versetzung	dislocation
Zwischengitterplatz	interstitial site
Leerstelle	vacancy

Kein Kristall hat einen völlig perfekten Aufbau; verschiedene Arten von Baufehlern können auftreten. **Versetzungen** sind Baufehler mit fehlerhafter Ausrichtung von Ebenen; zum Beispiel kann zwischen zwei Ebenen eine weitere Ebene eingeschoben sein, jedoch nur in einem Teil des Kristalls.

Fehlende oder falsch platzierte Ionen stellen **Punktdefekte** dar. Bei Silberchlorid kommen zum Beispiel **Frenkel-Defekte** vor, bei denen sich einzelne Ag^+-Ionen in falschen Hohlräumen zwischen den Anionen befinden (**Zwischengitterplätze**) während an den eigentlichen Kationen-Positionen **Leerstellen** bleiben. Ionen können auch paarweise fehlen – je ein Kationen- und Anionen-Platz bleiben unbesetzt. Dieser Fall kommt in Alkalihalogeniden wie NaCl vor und wird **Schottky-Defekt** genannt. Solche Fehler wirken sich nicht auf die Zusammensetzung des Kristalls aus. Die Zahl der Baufehler hängt von der Temperatur ab; je höher die Temperatur, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit, dass einzelne Teilchen ihren Platz verlassen (weitergehende Betrachtung s. Abschn. 19.8, S. 308).

Abb. 12.21 Steinsalzkristall (NaCl), dem Elektronen an der Stelle von Cl^--Ionen eine blaue Farbe verleihen (Neuhof/Fulda). Quelle: O. Medenbach, Zauberwelt der Mineralien. Sigloch Edition, Künzelsau, 1977.

Manche Kristalle sind imperfekt, weil sie nicht den stöchiometrischen Regeln entsprechen. Eisen(II)-oxid (FeO) enthält mehr Sauerstoff- als Eisen-Atome, während Zinkoxid (ZnO) meist mehr Zink- als Sauerstoff-Atome enthält. In manchen Fällen schwankt die Zusammensetzung von Kristall zu Kristall bei unveränderter Gesamtstruktur innerhalb von gewissen Grenzen; man spricht dann von einer **Phasenbreite**.

Für das Auftreten **nichtstöchiometrischer** (oder nicht-Daltonider) Verbindungen gibt es mehrere Ursachen. In allen Fällen bleibt aber die elektrische Neutralität des Kristalls gewahrt. Beim Zinkoxid werden Zink-*Atome* auf Zwischengitterplätzen zwischen den *Ionen* des Kristalls eingebaut. Beim Eisenoxid bilden die O^{2-}-Ionen ein vollständiges Gitter, aber einzelne Kationen-Plätze bleiben leer. Um trotz des Mangels an Kationen die Elektroneutralität zu wahren, sind manche der Kationen nicht Fe^{2+}-, sondern Fe^{3+}-Ionen. Um das Fehlen von Kationen anzudeuten, schreibt man die Formel, der Zusammensetzung entsprechend, beispielsweise $Fe_{0,95}O$.

Beim Natriumchlorid tritt eine weitere Fehlervariante mit nichtstöchiometrischer Zusammensetzung auf. Einzelne Cl^--Ionen fehlen im Kristall; zur Wahrung der Elektroneutralität befinden sich in den entsprechenden Hohlräumen einzelne Elektronen. Fehler dieser Art entstehen, wenn ein Kristall radioaktiver Strahlung ausgesetzt wird. Die einzelnen Elektronen in den Hohlräumen verleihen dem Kristall eine blaue Farbe (Abb. 12.21).

Ionen ähnlicher Größe können sich in einem Kristall teilweise ersetzen. Diese Erscheinung ist bei zahlreichen Mineralien bekannt. Im Apatit, $Ca_5(PO_4)_3OH$, können zum Beispiel die OH^--Ionen teilweise durch F^--Ionen ersetzt sein, was wir durch die Formel $Ca_5(PO_4)_3(OH,F)$ zum Ausdruck bringen können. Ein anderes, häufig vorkommendes nichtstöchiometrisches Mineral ist Olivin, $(Mg,Fe)_2SiO_4$, in dem die Kationen-Plätze in wechselnden Mengen von Mg^{2+}- und Fe^{2+}-Ionen eingenommen werden.

Fremdatome (Verunreinigungen) sind eine häufige Ursache für Kristalldefekte. In einem Natriumchlorid-Kristall können zum Beispiel Mg^{2+}-Ionen anstelle von Na^+-Ionen eingebaut sein. Die Elektroneutralität verlangt in diesem Fall, dass andere Kationen-Plätze leer bleiben.

Fremdatome können die physikalischen Eigenschaften von Kristallen erheblich beeinflussen. Dies wird in großem Ausmaß und in vielen Varianten technisch ausgenutzt. Halbleiter aus Silicium werden durch gezielte Verunreinigung („Dotierung“) mit Bor oder Phosphor hergestellt (s. Abschnitt 9.10, S. 149). Ein anderes Beispiel bietet Indiumoxid, In_2O_3, bei dem sich Zinn-Atome auf ca. 10% der In-Plätze befinden ($\approx In_{1,8}Sn_{0,2}O_3$, genannt ITO = indium tin oxide). Da jedes Zinn-Atom für die In_2O_3-Struktur ein Elektron zu viel hat, sind überschüssige Elektronen im Kristall vorhanden. Sie verleihen dem Material elektrische Leitfähigkeit. Trotzdem ist es transparent. Es wird dort eingesetzt, wo transparente

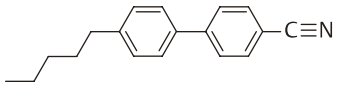
Elektroden benötigt werden, zum Beispiel in Flachbildschirmen (vgl. nächster Abschnitt).

12.6 Flüssigkristalle

Flüssigkristalle sind Flüssigkeiten mit einer partiellen, kristallähnlichen Ordnung. Entdeckt und erstmals beschrieben wurde das Phänomen 1888 durch den österreichischen Chemiker und Botaniker Friedrich Reinitzer. Er beobachtete, dass Cholesterylbenzoat (der Benzoesäureester des Cholesterols, siehe Abschnitt 34.4, S. 567) bei 145 °C flüssig wird, die Schmelze jedoch milchig trüb ist und erst bei 179 °C eine klare Schmelze entsteht. Solche flüssigkristallinen Phasen kommen bei bestimmten Substanzen mit stäbchen- oder plättchenförmigen Molekülen in einem bestimmten Temperaturbereich vor. Die Moleküle sind geordnet, jedoch weniger streng periodisch als in einem Kristall, und sie bleiben beweglich. Stäbchenförmige Moleküle sind in der *nematischen Phase* ungefähr parallel zueinander ausgerichtet, in der *smektischen Phase* sind sie außerdem näherungsweise in Schichten geordnet (Abb. 12.22). Die 5CB genannte Verbindung zeigt zum Beispiel zwischen 22,5 °C (Schmelzpunkt) und 35 °C (Übergang zur isotropen Flüssigkeit) nematisches Verhalten (Abb. 12.23). Durch Beimischung ähnlicher Substanzen kann der Temperaturbereich der flüssigkristallinen Phase erweitert werden.

Durch Zusatz von asymmetrischen Molekülen (chirale Moleküle, vgl. S. 542) oder wenn die stäbchenförmigen Moleküle selbst chiral sind, können sie sich gegenseitig leicht verdreht hintereinanderreihen, so dass Spiralen entstehen. Dies nennt man eine *cholesterische Phase* (oder TN-Phase = „twisted nematic“, Abb. 12.22). Cholesterische Flüssigkristalle finden Anwendung in Flachbildschirmen und anderen Anzeigeeinrichtungen. Abb. 12.24 zeigt das Bauprinzip für ein Pixel (Bildpunkt) eines Bildschirms. Zwischen zwei transparenten Elektroden aus Indiumzinnoxid (ITO, vgl. Abschnitt 12.5) befindet sich eine cholesterische Phase aus polaren Molekülen. In sehr feinen Rillen auf der Elektrodenoberfläche ordnen sich die Moleküle mit ihrer Stäbchenrichtung parallel zu den Rillen. Der Abstand von ca. 5 µm zwischen den Elektroden entspricht genau $\frac{1}{4}$ (oder $\frac{3}{4}$) Drehung der Molekülspirale. Die Ebene von polarisiertem Licht wird durch die Molekülspirale um 90° gedreht, so dass Licht durch das zweite, gekreuzt stehende Polarisationsfilter durchtreten kann. Wird eine elektrische Spannung angelegt, so richten sich die Moleküle parallel zur Richtung des Lichtstrahls aus, und die Polarisationsebene des Lichts bleibt erhalten. Das zweite Polarisationsfilter lässt das Licht nun nicht mehr durch. Die Anzeige funktioniert nur in dem Temperaturbereich, in dem die cholesterische Phase stabil ist.

Beispiel für eine flüssig-kristalline Substanz (jede Ecke des Polygonzugs steht für eine CH_3-, CH_2- oder CH-Gruppe):



4-Cyano-4′-pentylbiphenyl („5CB“)
Wegen der Cyano-Gruppe (Nitril-Gruppe) ist das Molekül polar
(Dipolmoment $2{,}58 \cdot 10^{-30}$ Cm)

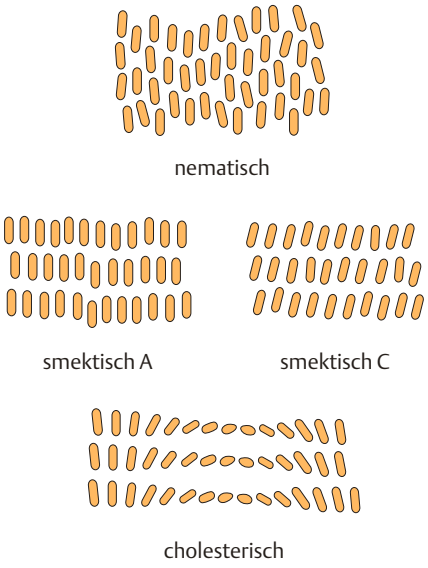


Abb. 12.22 Partielle Ordnung von stäbchenförmigen Molekülen in Flüssigkristallen.

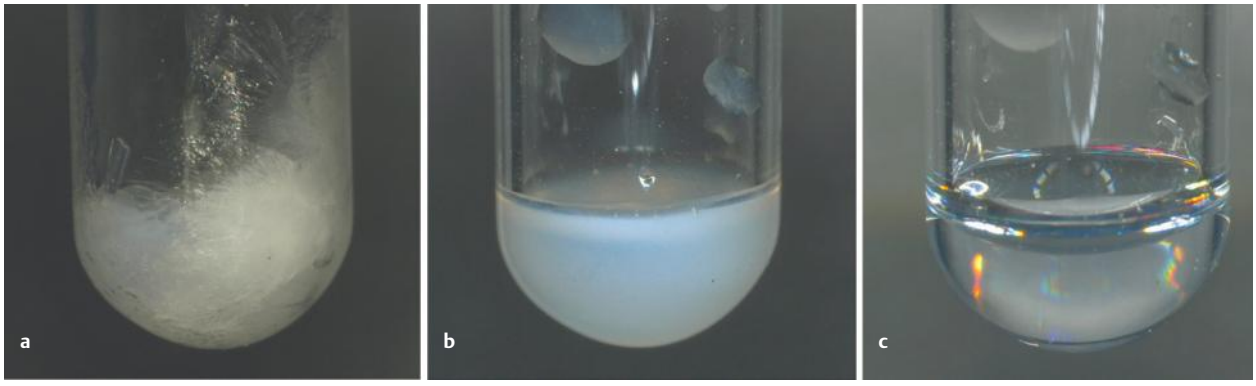


Abb. 12.23 Die Substanz „5CB“.
a bei 0 °C (kristallin),
b bei 25 °C (nematisch) und
c bei 40 °C (isotrop).

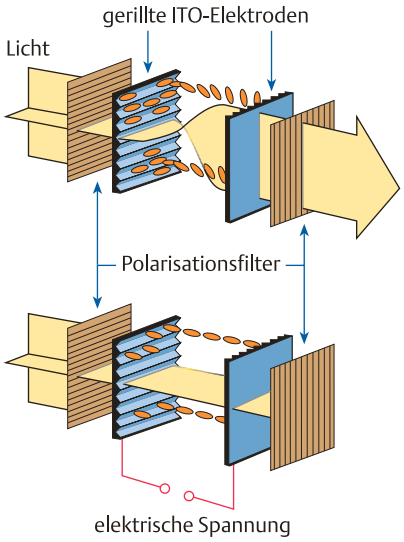


Abb. 12.24 Funktionsprinzip einer TN-Flüssigkristallanzeige.

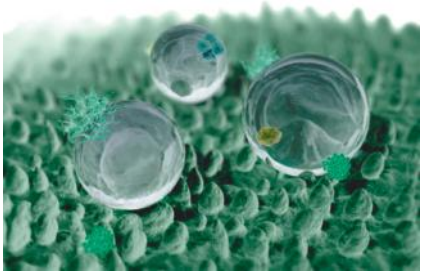


Abb. 12.25 Wassertropfen auf mikrometergroßen Spitzen auf der Blattoberfläche (Lotus-Effekt®).
Quelle: William Thielicke, Hamburg.

Die Vorsilbe *nano* (griechisch Zwerg) kam in den 1990er Jahren in Gebrauch und verdrängt allmählich die zuvor übliche Bezeichnung *mesoskopische Strukturen* (meso = dazwischenliegend; gemeint ist zwischen atomaren und makroskopischen Maßen). Poröse Materialien mit Poren von 2 bis 50 nm Durchmesser werden *mesoporös* genannt.

Auflösung des Schablonenmaterials:

$$AlOOH(s) + OH^-(aq) + H_2O \rightarrow Al(OH)_4^-(aq)$$

$$Si(s) + 4\,OH^-(aq) \rightarrow SiO_4^{4-}(aq) + 2\,H_2(g)$$

12.7 Nanostrukturen

Nanostrukturierte Materialien sind Substanzen mit Teilchengrößen oder mit Strukturmerkmalen wie Poren, die 2 bis 1000 Nanometer groß sind. Da der Durchmesser eines Atoms in der Größenordnung von 0,25 nm liegt, geht es also um Längen, die ca. 8 bis 4000 Atomlagen entsprechen. Solche Substanzen verhalten sich anders als dieselben Substanzen in größeren Aggregaten.

Ein Kristall der Größe $1 \times 1 \times 1\,mm^3$ enthält ca. $6 \cdot 10^{19}$ Atome; davon befinden sich ca. $7 \cdot 10^{13}$ an der Oberfläche, also ein Anteil von ca. 10^{-6}. Ist der Kristall nur $100 \times 100 \times 100\,nm^3$ groß, beträgt der Anteil der Oberflächenatome ca. 10^{-2} oder 1 %. Oberflächenatome sind einseitig gebunden und unterscheiden sich von inneren Atomen. Ihr relativ großer Anteil hat geänderte mechanische, elektrische, magnetische, optische und chemische Eigenschaften zur Folge, die von der Teilchengröße und -gestalt abhängen. Will man bestimmte Eigenschaften erzielen, müssen die Teilchen eine einheitliche Größe, Gestalt und Ausrichtung haben.

Nanostrukturierte Materialien kommen vielfach in der Natur vor. Knochen, Zähne und Muschelschalen sind Beispiele. Diese sind *Verbundmaterialien* (Komposit-Materialen), die aus Proteinen und eingebetteten harten, nanokristallinen anorganischen Substanzen wie Apatit bestehen. Wie bei den ihnen nachgeahmten Verbundwerkstoffen kommt die besondere Festigkeit erst durch den Verbund der Komponenten zustande. Nach außen weisende Spitzen auf dem Lotus-Blatt wirken wasser- und schmutzabweisend; Wasser berührt die Oberfläche nur an den Spitzen und zieht sich aufgrund der Oberflächenspannung zu Tröpfchen zusammen, die abrollen und Schmutzteile mitreißen („Lotus-Effekt"; Abb. 12.25).

Nanoskalige Bausteine wie Zellmembranen und Nucleinsäuren steuern nahezu alle biologischen Prozesse.

Ein neuer Forschungs- und Technikzweig befasst sich mit der Herstellung von nanostrukturierten Substanzen mit *einheitlicher* Partikelgröße und in geordneten Mustern. Damit eröffnet sich die Möglichkeit, Materialien mit ganz bestimmten und reproduzierbaren, von der Teilchengröße abhängigen Eigenschaften herzustellen.

Es gibt verschiedene Verfahren zur Herstellung von nanostrukturierten Materialien. Auf elektrochemischem Wege lassen sich dünne Scheiben aus Aluminiumoxidhydroxid, Silicium und anderen Feststoffen gewinnen, die lauter gleiche, nano- bis mikrometergroße Poren in regelmäßigem Muster aufweisen (s. Abschnitt 22.13, S. 357). Das poröse Material kann als Schablone („Templat") dienen, indem die Poren mit einer Flüssigkeit oder Lösung gefüllt werden, aus der auf chemischem oder elektrochemischem Weg ein Feststoff an den Porenwänden abgeschieden wird. So lassen sich parallel orientierte Nanoröhren oder Nanodrähte aus Metallen, Oxiden, Kunststoffen und anderen Substanzen herstellen. Das Schablonenmaterial wird anschließend durch Reaktion mit Natronlauge [NaOH(aq)] aufgelöst.

Ein anderes Verfahren nutzt die Eigenschaft von Tensiden, in Lösung kugel- oder stäbchenförmige Mizellen zu bilden (Abb. 14.10 und Abb. 14.11, S. 225). Durch chemische Abscheidung eines Feststoffs im Inneren der Mizellen werden kugelförmige Nanoteilchen erhalten. Durch Abscheidung eines Feststoffs in einer Lösung, welche stäbchenförmige Mizellen umschließt, und anschließendem Entfernen der Mizellen werde mesoporöse Materialien erhalten. Das Verfahren wird in Abschnitt 14.14 (S. 225) beschrieben.

Wenn sich aus einer Lösung zuerst gleichzeitig viele Kristallkeime abscheiden, die dann gleichmäßig wachsen, ohne dass weitere Keime entstehen, können einheitlich große Kristalle erhalten werden. Dies kann durch Kontrolle der Sättigungsbedingungen der Lösung erreicht werden (s. Abschnitt 14.1, S. 209, und 14.5, S. 212). Die Kristallgröße kann durch die Kristallisationsdauer gesteuert werden. Durch gelöste Zusatzstoffe (Amine, Thiole), die bevorzugt an bestimmten Kristallflächen adsorbiert werden, kann das Wachstum auf diesen Flächen behindert werden. Man kann so steuern, welche Gestalt die Kristalle annehmen. Wenn zum Beispiel nur die Flächen senkrecht zum Basisvektor **c** nicht belegt werden, wachsen die Kristalle in Richtung **c** und es entstehen Nadeln.

Wird einem Metall-Dampf Sauerstoff zugeführt und dann sofort kontrolliert abgekühlt, kann man Metalloxide als Nanopartikel erhalten.

Dünne Schichten auf Oberflächen können durch Aufdampfen im Vakuum (PVD = physical vapor deposition) erzeugt werden oder durch Abscheiden des Zersetzungsprodukts einer gasförmigen, thermisch instabilen Substanz auf einer heißen Oberfläche (chemical vapor deposition, CVD).

Zur Herstellung von Kohlenstoff-Nanoröhren siehe Seite 430.

Nanostrukturierte Substanzen finden zunehmend Anwendung, zum Beispiel:

- Textilien, Markisenstoffe, Badezimmerkacheln, Fassaden u. a. werden mit Nanonoppen beschichtet, damit sie sauber und trocken bleiben (Abb. 12.25).
- Antibakterielle Beschichtungen mit Silber-Nanoteilchen für Haushaltsgeräte und in Kliniken (Silber wirkt besonders toxisch auf Mikroorganismen).
- Nanofilter zur Trinkwasseraufbereitung (s. Abschnitt 1.3, S. 26, und Tab. 1.3, S. 27).
- Katalysatoren aus Nanopartikeln sind dank der größeren Oberfläche besser oder überhaupt erst wirksam.
- Effektpigmente bestehen aus Glimmerplättchen, die mit einer nanometerdicken Titandioxid-Schicht überzogen sind; durch Interferenz der reflektierten Lichtwellen hängt der Farbeindruck vom Blickwinkel ab.
- Lackschichten, die Nanoteilchen aus (hartem) Aluminiumoxid enthalten, zeigen erhöhte Kratzfestigkeit; Nanoteilchen aus Zinkoxid (ZnO) oder Cerdioxid (CeO_2) absorbieren ultraviolette Strahlung und sorgen für erhöhte UV-Stabilität; die Transparenz und Flexibilität des Lacks bleibt erhalten.
- Sonnenschutzcreme mit TiO_2-Nanoteilchen.
- Mehrere Oxid-Schichten verschiedener Dicken auf Glas oder Kunststoff dienen optischen Effekten wie Entspiegelung (MgF_2, TiO_2, Ta_2O_5) oder als Infrarot-Sperrfilter (SiO_2/TiO_2; IR-undurchlässig, aber lichtdurchlässig).
- ITO-Beschichtung (Indiumzinnoxid, S. 192) als transparente Elektrode.
- Photonische Kristalle haben Poren in Abständen, die der Wellenlänge von Licht entsprechen. In ihnen kann sich Licht bestimmter Wellenlängen nicht ausbreiten. Photonische Kristalle können als Spiegel, Wellenleiter, zur optischen Signalverarbeitung u. a. eingesetzt werden.
- Kohlenstoff-Nanoröhren emittieren Elektronen aus ihren Spitzen bei geringer elektrischer Feldstärke und eignen sich zur Herstellung von Feldemissions-Bildschirmen.

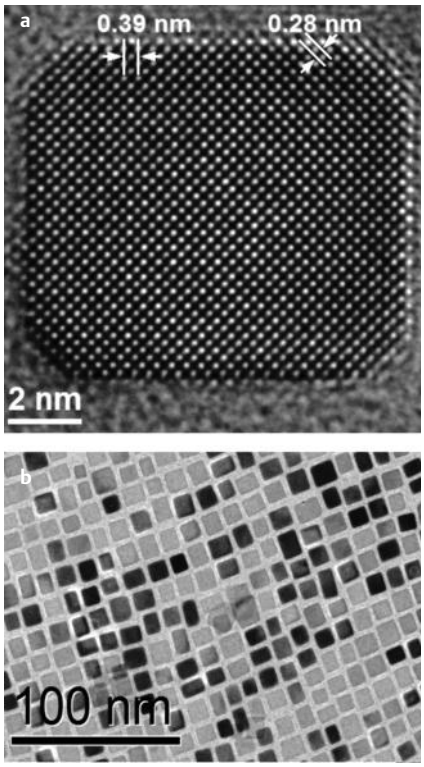


Abb. 12.26 Nanoteilchen des Oxids $Sr(Ti,Zr)O_3$ im Elektronenmikroskop. Die Teilchen bilden Quader und Würfel mit Kantenlängen um 10 nm. **a** Bei hoher Vergrößerung sind die einzelnen Metallatome als weiße Punkte zu erkennen. **b** Auf einer Oberfläche ordnen sich die Teilchen zu einem Mosaikmuster an. (Mit freundlicher Genehmigung von H. Du, W. Mader, Universität Bonn).

Die zunehmende Verbreitung nanostrukturierter Stoffe ruft eine öffentliche Diskussion um die Risiken hervor. Nanopartikel können über die Atemwege, den Magen-Darm-Trakt und sogar über die Haut in den Körper aufgenommen werden und sich dort verbreiten. Ob hierdurch gesundheitliche Risiken entstehen, ist umstritten. Gesichert ist die krebserzeugende Wirkung von eingeatmeten nanoskopischen Asbestfasern (Asbest ist ein natürlich vorkommendes Mineral).

Übungsaufgaben

(Lösungen s. S. 644)

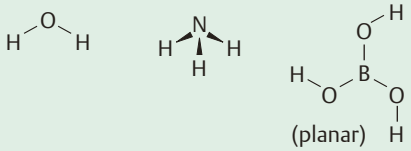
12.1 Welche Kräfte müssen überwunden werden, um Kristalle folgender Verbindungen zu schmelzen?

Si	Ba	F_2	BaF_2	BF_3
PF_3	Xe	CaO	Cl_2O	$CaCl_2$

12.2 Welche Substanz der folgenden Paare sollte den höheren Schmelzpunkt haben?

a. ClF oder BrF
b. BrCl oder Cl_2
c. CsBr oder BrCl
d. Cs oder Br_2
e. Diamant oder Cl_2
f. $SrCl_2$ oder $SiCl_4$
g. $SiCl_4$ oder SCl_4

12.3 Welche Symmetrieelemente sind bei folgenden Molekülen vorhanden?



(planar)

12.4 Zeichnen Sie zwei Figuren aus je sechs Punkten, zum einen mit einer dreizähligen Inversionsachse, zum anderen mit einer sechszähligen Drehspiegelachse. Was folgern Sie?

12.5 Ist die Cäsiumchlorid-Struktur kubisch-innenzentriert?

12.6 Xenon kristallisiert mit einer kubisch-dichtesten Kugelpackung. Die flächenzentrierte Elementarzelle hat eine Kantenlänge von 620 pm. Welche Dichte hat kristallines Xenon?

12.7 Silber und Tantal kristallisieren im kubischen Kristallsystem mit den Gitterparametern a = 408 pm bzw. a = 330 pm. Die Dichte von Ag ist 10,6 g/cm^3, die von Ta 16,6 g/cm^3. Wie viele Ag- bzw. Ta-Atome sind in der Elementarzelle enthalten? Um welchen Gittertyp handelt es sich jeweils?

12.8 Ein Element kristallisiert kubisch-innenzentriert mit einer Gitterkonstanten von 286 pm. Die Dichte des Elements ist 7,92 g/cm^3. Welche relative Atommasse hat das Element?

12.9 Palladium kristallisiert mit kubisch-dichtester Kugelpackung und einer Gitterkonstanten von 389 pm. Welche Maße hat ein Palladium-Würfel, der ein Mol Pd enthält?

12.10 Berechnen Sie die metallischen Atomradien und die Dichten:

Element	Gittertyp	Gitterparameter
Al	kubisch-flächenzentriert	a = 405 pm
Cr	kubisch-innenzentriert	a = 287,5 pm
In	tetragonal-innenzentriert	a = 324 pm c = 494 pm

12.11

a. Wie viele Ionen jeder Art sind in der Elementarzelle des NaCl-Typs vorhanden (Abb. 12.17, S. 190)?
b. Silberchlorid, AgCl, kristallisiert im NaCl-Typ und hat eine Dichte von 5,57 g/cm^3. Wie groß ist die Gitterkonstante von AgCl?
c. Wie groß ist der kürzeste Abstand zwischen einem Ag^+- und einem Cl^--Ion?

12.12

a. Wie viele Ionen jeder Art sind in der Elementarzelle des CsCl-Typs vorhanden (Abb. 12.17, S. 190)?
b. Die Dichte von CsCl ist 3,99 g/cm^3. Welche Kantenlänge hat die Elementarzelle?
c. Wie groß ist der kürzeste Abstand zwischen einem Cs^+- und einem Cl^--Ion?

12.13 Blei(II)-sulfid kristallisiert im NaCl-Typ. Der kürzeste Abstand zwischen einem Pb^{2+}- und einem S^{2-}-Ion beträgt 297 pm.
Wie groß ist die Gitterkonstante? Welche Dichte hat PbS?

12.14

a. Wie viele Ionen jeder Art enthält die Elementarzelle des Zinkblende-Typs?
b. Kupfer(I)-chlorid kristallisiert im Zinkblende-Typ mit einer Gitterkonstanten von 542 pm. Welche Dichte hat CuCl?
c. Wie groß ist der kürzeste Abstand zwischen einem Cu^+- und einem Cl^--Ion?

12.15 Thallium(I)-chlorid kristallisiert im CsCl-Typ mit einem kürzesten Tl^+—Cl^--Abstand von 333 pm. Wie groß ist die Gitterkonstante, wie groß ist die Dichte?

12.16 Verwenden Sie das Radienverhältnis als Kriterium um zu beurteilen, welche der folgenden Verbindungen im CsCl-, NaCl- oder Zinkblende-Typ kristalliseren sollten:

BeO	MgO	CaO	SrO
	MgS	CaS	SrS

Ionenradien:

Be^{2+}	= 45 pm	Ca^{2+}	= 100 pm
Mg^{2+}	= 72 pm	Sr^{2+}	= 118 pm
O^{2-}	= 140 pm	S^{2-}	= 184 pm

12.17 Cadmiumoxid kristallisiert im NaCl-Typ, jedoch meist nichtstöchiometrisch mit einer Zusammensetzung von etwa $CdO_{0,995}$ weil einzelne Cadmium-Lagen von Cadmium-Atomen statt Cd^{2+}-Ionen eingenommen werden und die entsprechende Zahl von Anionenlagen leer bleibt.

a. Wie viel % der Anionenplätze sind leer?
b. Welche Dichte hätte der perfekte Kristall und welche Dichte hat der nichtstöchiometrische Kristall bei einer Gitterkonstanten von 469,5 pm?

13 Strukturaufklärung

Zusammenfassung

Um festzustellen, wie Atome miteinander verbunden und im Raum angeordnet sind, steht eine Reihe von physikalischen Messmethoden zur Verfügung.

Die *Röntgenbeugung* dient zur *Kristallstrukturbestimmung*. Ein monochromatischer Röntgenstrahl wird an den Ebenenscharen im Kristall gemäß der *Bragg-Gleichung* $n\lambda = 2d \sin\theta$ unter definierten Winkeln θ gebeugt (reflektiert). Ebenen im Kristall und die von ihnen ausgehenden Reflexe werden mit den *Miller-Indices hkl* bezeichnet. Die Lage eines Atoms in der Elementarzelle wird mit seinen Atomkoordinaten *x, y, z*, erfasst; sie beziehen sich auf ein Koordinatensystem, das an der Elementarzelle fixiert ist. Aus den Koordinaten kann man Bindungslängen und -winkel berechnen. Die Intensität eines gebeugten Strahls hängt von den relativen Lagen der Atome in der Elementarzelle ab. Rechnerisch wird sie über den *Strukturfaktor* erfasst. Durch Auswertung der Intensitätswerte zahlreicher Reflexe lassen sich die genauen Lagen aller Atome in der Elementarzelle des Kristalls ermitteln.

Zur *Kernmagnetischen Resonanz-Spektroskopie* (NMR-Spektroskopie) wird die (meistens flüssige oder gelöste) Probe in ein starkes Magnetfeld gebracht. Atomkerne mit einem Kernspin $I \neq 0$ können sich nur in $2I + 1$ Richtungen relativ zum Magnetfeld ausrichten. Atomkerne von Isotopen mit $I = \frac{1}{2}$ (^{1}H, ^{13}C, ^{19}F, ^{31}P u. a.) eignen sich besonders gut. Sie haben zwei Ausrichtungsmöglichkeiten, die sich um einen Energiebetrag ΔE unterscheiden. Durch Einstrahlung von Radiowellen der Frequenz $\nu = \Delta E/h$ kommt es zur Resonanz und einem Umklappen des Spins. Das Magnetfeld am Ort des Atomkerns wird durch die umgebenden Elektronen abgeschirmt, und zwar umso weniger, je elektronegativer daran gebundene Atome sind. Die daraus resultierende *chemische Verschiebung* gibt Auskunft über die Art der Nachbaratome, so dass charakteristische Atomgruppen identifiziert werden können. Zusätzliche Information erhält man aus der *Spin-Spin-Kopplung*, die zu einer Aufspaltung der Resonanzsignale führt.

Übersicht

13.1 Röntgenbeugung · *197*

13.2 Kernmagnetische Resonanz-Spektroskopie · *202*

Übungsaufgaben · *205*

Schlüsselworte (s. Glossar)
Röntgenbeugung
Kristallstrukturanalyse
Bragg-Gleichung
Miller-Indices
Strukturfaktor

Kernmagnetische Resonanz
Chemische Verschiebung
Spin-Spin-Kopplung

13

Zum Verständnis des physikalischen und chemischen Verhaltens eines Stoffes ist die Kenntnis seiner Struktur von essentieller Bedeutung. Es gibt eine Reihe von physikalischen Messmethoden, um zu ermitteln, wie die Atome räumlich verteilt sind und in welcher Art und wie fest sie aneinander gebunden sind. Tab. 13.1 gibt einen Überblick über verschiedene Messmethoden und welche wesentlichen Informationen sich daraus ziehen lassen. In den folgenden Abschnitten behandeln wir nur die beiden wichtigsten Methoden in ihren Grundzügen.

13.1 Röntgenbeugung

Von allen Methoden zur Strukturaufklärung ist die Röntgenbeugung an Kristallen die Methode, die am meisten an Informationen liefert. Sie setzt allerdings voraus, dass die Probe kristallin ist. Man spricht deshalb auch von der *Kristallstrukturbestimmung* oder *Kristallstrukturanalyse*. Am besten sind *Einkristalle* zur Messung geeignet, d. h. einzelne, gut gewachsene Kristalle in Größen von ca. 0,1 bis 1 mm. Kristallpulver sind verwendbar, die Datenauswertung ist jedoch schwieriger und nicht immer erfolgreich.

Bei der Überlagerung von zwei Röntgenwellen gleicher Wellenlänge und gleicher Phase ergibt sich eine Welle mit der doppelten Amplitude. Zwei Wellen, die um den Betrag einer halben Wellenlänge außer Phase sind, löschen sich gegenseitig aus (vgl. Abb. 9.9, S. 135).

Die Beugung der Röntgenstrahlen erfolgt an den Atomen im Kristall. Wegen des dreidimensional-periodischen Aufbaus eines Kristalls befinden sich die

deutsch	englisch
Röntgenbeugung	X-ray diffraction
Einkristall	single crystal
Atomlage	atomic position
Bindungslänge	bond length
kernmagnetische Resonanz	nuclear magnetic resonance (NMR)
magnetische Abschirmung	magnetic shielding
chemische Verschiebung	chemical shift

Tab. 13.1 Physikalische Messmethoden zur Strukturaufklärung.

Messmethode	Art der Probe	erhaltene Information	abgeleitete Information
Röntgenbeugung; Neutronenbeugung	kristalline Festkörper (vorzugsweise Einkristalle)	Maße der Elementarzelle; genaue Lage aller Atome im Kristall	Kristall- und Molekülsymmetrie; Bindungslängen, Bindungswinkel; thermische Schwingung der Atome
Kernmagnetische Resonanz-Spektroskopie (NMR-Spektroskopie)	Flüssigkeiten, gelöste Stoffe; Feststoffe (aufwendig); nur Isotope mit $I \neq 0$ messbar	Magnetische Abschirmung der Atomkerne durch die Elektronen; Spin-Spin-Kopplung	Anwesenheit charakteristischer Atomgruppen; Molekülsymmetrie; Aussage, welche Atome aneinander gebunden sind
Infrarot- und Raman-Spektroskopie (Schwingungsspektroskopie)	Gase; Flüssigkeiten, gelöste Stoffe; Feststoffe	Schwingungsfrequenzen der Atome gegeneinander	Bindungsstärke zwischen Atomen; Molekülsymmetrie; Anwesenheit charakteristischer Atomgruppen
Mikrowellen-Spektroskopie	Gase (kleine Moleküle)	Trägheitsmomente von Molekülen	Bindungslängen, Bindungswinkel
Elektronenbeugung	Gase	Atomlagen in Molekülen	Bindungslängen, Bindungswinkel
Elektronenmikroskopie	Feststoffe	Lage von Atomgruppen	Lage von Baueinheiten, Baufehler
Raster-Tunnelmikroskopie; Kraftfeldmikroskopie	Oberflächen von Feststoffen und darauf adsorbierte Substanzen	Lage einzelner Atome auf einer Oberfläche	
Massenspektrometrie (vgl. Abschnitt 2.7, S. 38)	Gase und verdampfbare Substanzen	Massen von Molekülen und Molekülfragmenten	Molekularmasse; Anwesenheit bestimmter Atomgruppen

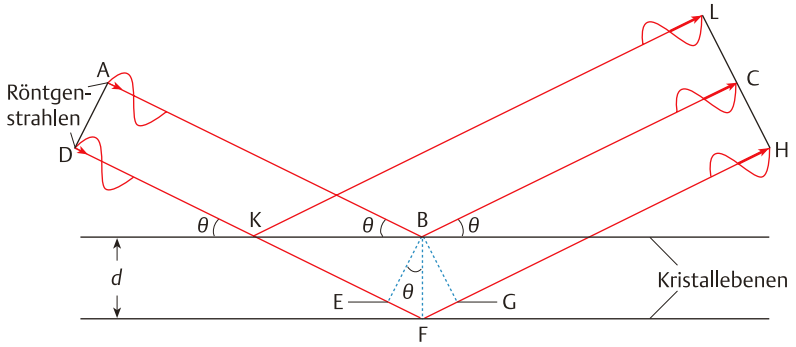


Abb. 13.1 Zur Ableitung der Bragg-Gleichung.

Atome im Kristall auf Ebenen, die in bestimmten Richtungen relativ zur Elementarzelle verlaufen. Jede Ebene gehört zu einer Schar von äquidistanten, parallel verlaufenden Ebenen. Ein Strahl von monochromatischer Röntgenstrahlung, aus vielen Wellenzügen bestehend, trifft unter einem Winkel θ auf eine Ebenenschar (Abb. 13.1). Ein Teil des Strahls wird an der ersten Ebene gebeugt, ein Teil an der zweiten Ebene und weitere Teile an weiteren Ebenen. Nur in einer Richtung, in der alle abgebeugten Wellen miteinander in Phase sind, wird ein intensiver Strahl zu beobachten sein. Die Wellen der einfallenden Strahlen treffen in Phase ein (Linie AD in Abb. 13.1). Damit sie auch im gebeugten Strahl in Phase sind (Linie HCL), müssen die Weglängen ABC und DKL gleich lang sein; das ist dann der Fall, wenn der gebeugte Strahl unter dem gleichen Winkel θ abgestrahlt wird, d. h. wenn der Strahlengang wie bei der Reflektion von Licht an einem Spiegel erfolgt. Der Weg DFH ist in jedem Fall länger als der Weg ABC, und zwar um die Weglänge EF + FG. Damit die Welle im Punkt H auch in Phase mit den Wellen bei L und C ankommt, muss EF + FG ein ganzes Vielfaches der Wellenlänge λ betragen:

$$EF + FG = n \cdot \lambda \qquad n = 1, 2, 3, \ldots$$

Wie aus der geometrischen Konstruktion zu ersehen ist, sind die Winkel EBF und FBG gleich θ. Die Länge BF entspricht dem Abstand *d* zwischen den Ebenen; damit berechnen sich die Längen EF und FG zu

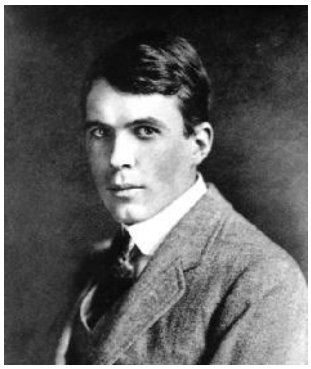
$$EF = FG = d \cdot \sin\theta \qquad \text{oder} \qquad EF + FG = 2\,d \cdot \sin\theta$$

Die so abgeleitete **Bragg-Gleichung** lautet

$$n \cdot \lambda = 2\,d \cdot \sin\theta \qquad n = 1, 2, 3. \ldots \tag{13.1}$$

Bragg-Gleichung:
$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\theta$

Sie wurde 1913 von William Bragg und seinem Sohn William Lawrence Bragg abgeleitet. Bei gegebener Wellenlänge λ kann nur bei bestimmten Einfalls- und Abstrahlungswinkeln θ gebeugte Strahlung gemessen werden. Aus den gemessenen Winkeln kann der Abstand *d* zwischen den Ebenen bestimmt werden. Die Zahl *n* wird die Beugungsordnung genannt.



Bibliographisches Institut AG, Mannheim

William Lawrence Bragg
* 1890 Adelaide/Australien
† 1971 Waldringford/England

Beispiel 13.1 B

An einem Barium-Kristall wird mit Röntgenstrahlen der Wellenlänge λ = 71,07 pm ein gebeugter Strahl erster Ordnung bei θ = 8,13° gemessen. Wie groß ist der Abstand zwischen den betreffenden Kristallebenen?

$$d = \frac{n \cdot \lambda}{2 \cdot \sin\theta} = \frac{1 \cdot 71{,}07\ \text{pm}}{2 \cdot \sin 8{,}13^\circ} = 251\ \text{pm}$$

Auf den bis jetzt betrachteten Ebenen mögen sich Atome des Elements A befinden, die sich dem Muster des Kristallgitters entsprechend wiederholen. Wenn in der Elementarzelle eine zweite Atomsorte X vorhanden ist, so ergibt sich eine zweite Ebenenschar aus X-Atomen, die zur ersten Ebenenschar parallel, aber versetzt ist (Abb. 13.2). Beide Ebenenscharen erfüllen die Bragg-Gleichung beim gleichen Winkel θ. Wegen der Versetzung der Ebenenscharen sind die an den Atomen A und die an den Atomen X gebeugten Strahlen nicht in Phase; die Interferenz dieser Teilstrahlen führt zu einer teilweisen Auslöschung, d. h. die Intensität des gemessenen gebeugten Strahls ist verringert. Das Ausmaß der Intensitätsverringerung hängt von zwei Faktoren ab: 1. Dem relativen Streuvermögen der Atome A und X; 2. Der relativen Lage der Ebenenscharen, d. h. von der Position der X-Atome relativ zu den A-Atomen. Durch die Messung und Auswertung der Intensitäten gebeugter Strahlen können so die genauen Positionen der Atome in der Elementarzelle bestimmt werden. Da die Wechselwirkung der Röntgenstrahlen mit den Elektronen in den Atomen

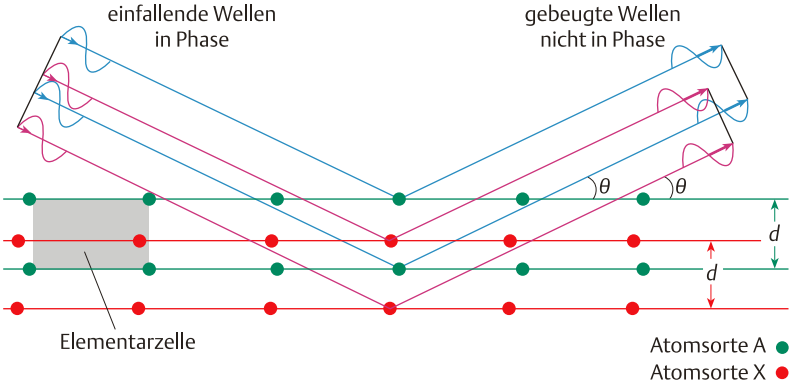


Abb. 13.2 Gegenseitig versetzte Scharen von Ebenen, die durch die A-Atome bzw. die X-Atome in einem Kristall verlaufen und die Beugung von Röntgenstrahlen an ihnen.

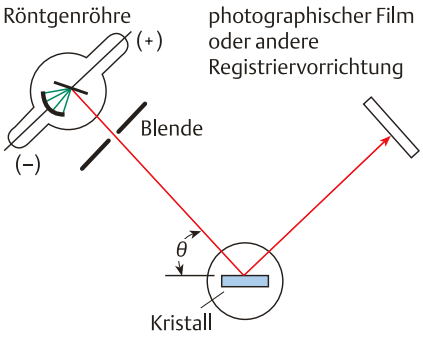


Abb. 13.3 Schematische Darstellung des Röntgenbeugungsexperiments.

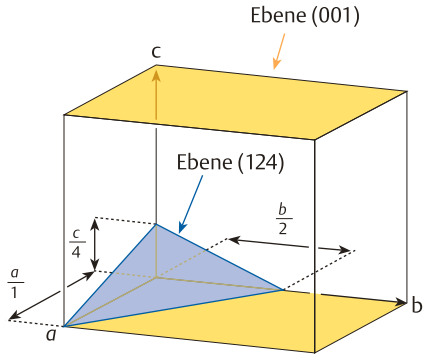


Abb. 13.4 Achsenabschnitte der Ebenen (001) und (124) auf den Kanten der Elementarzelle.

Abstand *d* zwischen zwei Atomen in einem Kristall

$$d^2 = (a\Delta x)^2 + (b\Delta y)^2 + (c\Delta z)^2 + 2bc\Delta y\Delta z \cos\alpha + 2ac\Delta x\Delta z \cos\beta + 2ab\Delta x\Delta y \cos\gamma \qquad (13.2)$$

mit $\Delta x = x_2 - x_1$, $\Delta y = y_2 - y_1$, $\Delta z = z_2 - z_1$
$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ = Gitterparameter
x_1, y_1, z_1 und x_2, y_2, z_2 = Atomkoordinaten der Atome 1 und 2

erfolgt, ist das Streuvermögen eines Atoms umso stärker, je mehr Elektronen es hat.

Abb. 13.3 zeigt schematisch, wie ein Beugungsexperiment durchgeführt werden kann. In einer Röntgenröhre wird Röntgenstrahlung erzeugt, indem beschleunigte Elektronen gegen eine Metall-Anode geschossen werden (vgl. Abb. 6.6, S. 78). Mit einer Blende („Kollimator") wird ein enger Röntgenstrahl ausgeblendet und auf den Kristall gerichtet, der drehbar gelagert ist. Immer wenn während der Drehung des Kristalls eine Ebenenschar im Kristall die Bragg-Gleichung erfüllt, leuchtet ein gebeugter Strahl auf; er wird mit einem Detektor registriert (photographischer Film, Bildplatte oder Zählrohr).

Mit einem Kristall kann eine Vielzahl von gebeugten Strahlen gemessen werden, denn es lassen sich zahlreiche Ebenenscharen durch das Kristallgitter legen – auch solche, die schräg zur Elementarzelle liegen.

Jede Ebenenschar wird durch ein Tripel *hkl* aus drei ganzen Zahlen, den **Miller-Indices**, bezeichnet (Abb. 13.4). Von den Ebenen einer Ebenenschar wird diejenige betrachtet, die sich am nächsten zum Ursprung der Elementarzelle befindet ohne selbst durch den Ursprung zu verlaufen. Die Ebene schneidet die Kanten der Elementarzelle in den Abständen *a/h, b/k* und *c/l* vom Ursprung, wobei *a, b* und *c* die Gitterparameter sind. *h, k* und *l* sind also die Kehrwerte der Achsenabschnitte; wenn $h = 0$, dann ist die Ebene parallel zu *a* (Achsenabschnitt ∞). Zu jeder Ebenenschar *hkl* gehört ein Abstand *d* zwischen benachbarten Ebenen. Er ergibt sich geometrisch aus den Gitterparametern und den Werten von *h, k* und *l*. Eine einzelne Ebene wird mit (*hkl*) in runden Klammern bezeichnet. Minuszeichen kommen über die Ziffern, zum Beispiel $12\bar{4}$.

Die Lage jedes Atoms in der Elementarzelle wird durch drei **Atomkoordinaten** *x, y, z* bezeichnet. Das Koordinatensystem wird von den Basisvektoren **a, b, c** aufgespannt, und als Einheiten auf den Koordinatenachsen dienen die Gitterparameter *a, b* und *c*. Das Koordinatensystem ist also nicht kartesisch; es kann schiefwinklig sein (wenn die Gitterparameter α, β oder γ ungleich 90° sind), und die Einheiten auf den Achsen können verschieden lang sein. Die Koordinaten *x, y, z* für jedes Atom in der Elementarzelle haben dadurch Werte zwischen 0 und 1. Atome in anderen Zellen ergeben sich durch Addition ganzer Zahlen zu den Koordinaten. Aus den Werten der Gitterparameter und der Atomkoordinaten kann der Abstand zwischen zwei Atomen berechnet werden.

Beispiel 13.2 B

Bariumdisulfid, BaS_2, kristallisiert monoklin mit den Gitterparametern

$a = 929{,}9$ pm $\quad b = 473{,}9$ pm $\quad c = 899{,}3$ pm
$\alpha = 90°$ $\quad \beta = 118{,}4°$ $\quad \gamma = 90°$

Zwei Schwefel-Atome haben die Koordinaten:

S(1): $x_1 = 0{,}1603$ $\quad y_1 = 0{,}3545$ $\quad z_1 = 0{,}5206$
S(2): $x_2 = 0{,}3397$ $\quad y_2 = 0{,}1455$ $\quad z_2 = 0{,}4794$

Der Abstand zwischen den Atomen beträgt gemäß Gleichung (13.2):

$$d^2 = 929{,}9^2\,(0{,}3397 - 0{,}1603)^2 + 473{,}9^2\,(0{,}1455 - 0{,}3545)^2 + 899{,}3^2\,(0{,}4794 - 0{,}5206)^2 + 2 \cdot 929{,}9 \cdot 899{,}3 \cdot (0{,}3397 - 0{,}1603) \cdot (0{,}4794 - 0{,}5206) \cdot \cos 118{,}4°\ \text{pm}^2$$

$d = 211{,}9$ pm $\qquad (\cos\alpha = \cos\gamma = 0)$

Das ist der typische Abstand zwischen zwei kovalent gebundenen S-Atomen. Es ist ein $[S{-}S]^{2-}$-Ion vorhanden.

Für jeden durch die Werte *hkl* bezeichneten Reflex gibt es eine mathematische Beziehung, mit der sich die gemessene Strahlungsintensität aus den Atomkoordinaten ergibt. Der **Strukturfaktor** lautet (für Kristalle mit einem Symmetriezentrum im Ursprung):

$$F(hkl) = \sum_{i=1}^{N} f_i \cos 2\pi\,(hx_i + ky_i + lz_i) \qquad (13.3)$$

Die Summe läuft über alle *N* Atome in der Elementarzelle. Der *Atomformfaktor* f_i des *i*-ten Atoms ist eine Zahl, mit der das Streuvermögen der betreffenden Atomsorte für Röntgenstrahlen berücksichtigt wird. Die gemessene Reflexintensität ist proportional zum Quadrat des Strukturfaktors:

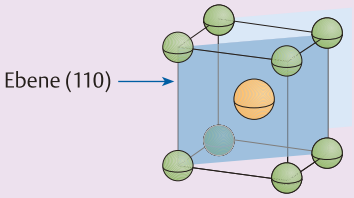
$$I(hkl) \sim F^2(hkl) \qquad (13.4)$$

B

Beispiel 13.3

In der kubischen Elementarzelle von Cäsiumchlorid (Abb. 12.17, S. 190) sind die Atomkoordinaten:

	x	*y*	*z*
Cl	0	0	0
Cs	0,5	0,5	0,5



Die Strukturfaktoren für die Reflexe 001 und 110 lauten gemäß Gleichung (13.3):

$$F(001) = f_{Cl} \cos 2\pi\,(0 \cdot 0 + 0 \cdot 0 + 1 \cdot 0) + f_{Cs} \cos 2\pi\,(0 \cdot 0{,}5 + 0 \cdot 0{,}5 + 1 \cdot 0{,}5) = f_{Cl} - f_{Cs}$$

$$F(110) = f_{Cl} \cos 2\pi\,(1 \cdot 0 + 1 \cdot 0 + 0 \cdot 0) + f_{Cs} \cos 2\pi\,(1 \cdot 0{,}5 + 1 \cdot 0{,}5 + 0 \cdot 0{,}5) = f_{Cl} + f_{Cs}$$

Vereinfachend setzen wir die Atomformfaktoren gleich den Ordnungszahlen (das Streuvermögen ist proportional zur Zahl der Elektronen):

$f_{Cl} = 17$ und $f_{Cs} = 55$

Damit erhalten wir gemäß Gleichung (13.4):

$$I(001) \sim F^2(001) = (17 - 55)^2 = 1444$$
$$I(110) \sim F^2(110) = (17 + 55)^2 = 5184$$

Bei 001 interferieren die von den Cl- und den Cs-Atomen ausgehenden Streuwellen in Gegenphase zueinander, da sich die Cs-Atome genau auf halbem Wege zwischen den (001)-Ebenen mit den Cl-Atomen befinden. Die Interferenz führt nicht zur vollständigen Auslöschung wegen des verschiedenen Streuvermögens von Cl und Cs.

Alle an (110) gebeugten Wellen sind in Phase, da alle Atome auf Ebenen dieser Ebenenschar liegen.

Üblicherweise werden pro Kristall die Intensitäten von einigen tausend Reflexen gemessen und per Computer ausgewertet. Wegen ihres stärkeren Streuvermögens lassen sich die Lagen schwerer Atome genauer bestimmen. Leichte Atome (vor allem Wasserstoff-Atome) lassen sich neben schweren Atomen weniger genau finden. Dem kann man mit einem völlig gleichartigen Experi-

Je mehr Atome in der Elementarzelle vorhanden sind, umso mehr Reflexe müssen gemessen werden und desto aufwendiger wird die Kristallstrukturbestimmung. Bei Proteinen sind (ohne H-Atome) hunderte bis tausende von Atomlagen zu ermitteln. Die teilweise recht umfangreichen Datensätze bekannter Kristallstrukturen sind in elektronischen Datenbanken gespeichert und von dort abrufbar:

Inorganic Crystal Structure Database (*ICSD*), Fachinformationszentrum Karlsruhe. Über 170 000 anorganische Strukturen.
www.fiz-karlsruhe.de/icsd.html

Pearson's Crystal Data. Über 250 000 anorganische und intermetallische Strukturen.
www.crystalimpact.de/pcd/

Cambridge Structural Database (*CSD*), Cambridge Crystallographic Data Centre. Über 700 000 organische Strukturen.
www.ccdc.cam.ac.uk

Protein Data Bank (*PDB*), Brookhaven National Laboratory. Über 106 000 Proteine und Nucleinsäuren. www.rcsb.org/pdb/

CRYSTMET, Toth Information Systems, Ottawa. Über 150 000 Legierungen, intermetallische Verbindungen und Minerale.
www.Tothcanada.com

ment abhelfen, bei dem nicht Röntgenstrahlen, sondern Neutronenstrahlen verwendet werden. Neutronen werden (als Wellen) an den Atomkernen gebeugt und ermöglichen auch bei leichten Atomen eine genaue Ortsbestimmung. Die Messung muss an einer Neutronenquelle durchgeführt werden; dazu stehen weltweit einige wenige Forschungs-Kernreaktoren zur Verfügung.

13.2 Kernmagnetische Resonanz-Spektroskopie

Die kernmagnetische Resonanz-Spektroskopie (kurz Kernresonanz- oder NMR-Spektroskopie) hat sich zu einer der wichtigsten Methoden zur Strukturaufklärung entwickelt, vor allem in der organischen Chemie und neuerdings auch in der Biochemie. Sie ist besonders gut für flüssige Proben einschließlich darin gelöster Substanzen geeignet. Zu ihrer Entwicklung hat Richard Ernst wesentliche Beiträge geleistet.

Genauso wie das Elektron, haben auch Proton und Neutron einen Spin, und sie sind kleine Magnetchen. Wenn die Zahl der Protonen und der Neutronen im Atomkern gerade ist, können sich ihre Spins kompensieren, und der Atomkern hat dann einen Gesamtspin von Null. Ist die Zahl der Protonen oder der Neutronen ungerade, dann hat auch der Atomkern einen Spin, der durch eine Kernspin-Quantenzahl I bezeichnet wird. I kann ganz- oder halbzahlige Werte annehmen. Für die Kernresonanz-Spektroskopie sind Kerne mit $I = \frac{1}{2}$ besonders gut geeignet.

In einem von außen angelegten Magnetfeld kann sich ein Atomkern in $2I + 1$ Orientierungen ausrichten. Bei $I = \frac{1}{2}$ sind das zwei Ausrichtungsmöglichkeiten, parallel und antiparallel genannt. Ein parallel ausgerichteter Atomkern ist etwas energieärmer als ein antiparalleler. Die Energiedifferenz ΔE ist proportional zur Stärke des äußeren Magnetfelds (Abb. 13.5). Durch Einstrahlung elektromagnetischer Strahlung passender Frequenz kann ein Atomkern aus der parallelen Ausrichtung in die antiparallele angeregt werden. Mit den gebräuchlichen Magnetfeldern liegen die typischen Resonanzfrequenzen im Bereich von Radiowellen (ν = 10 – 1000 MHz). Während der Messung befindet sich die Probe in dem starken Magnetfeld einer Spule aus supraleitendem Draht (vgl. S. 148).

Für organische Verbindungen sind vor allem die Atomkerne der Isotope ^{1}H und ^{13}C interessant. Das Isotop ^{13}C ist zu einem Anteil von 1,1 % im natürlichen Kohlenstoff und damit in jeder organischen Verbindung enthalten. Dieser Anteil ist für die Messung ausreichend. ^{12}C und ^{16}O haben einen Kernspin von $I = 0$ und zeigen keine Signale.

Das Magnetfeld am Ort des Atomkerns ist etwas schwächer als das von außen angelegte Magnetfeld. Beim Einbringen der Probe in das Magnetfeld wird eine Bewegung der Elektronen in den Molekülen ausgelöst, d. h. ein elektrischer Strom wird induziert. Zu diesem gehört ein entgegengesetztes magnetisches Feld (Lenz-Regel der magnetischen Induktion). Die Elektronen schirmen also den Atomkern magnetisch etwas ab. Die dadurch verursachte Verschiebung der Resonanzfrequenz wird **chemische Verschiebung** genannt.

Um einen von den Messbedingungen (magnetische Feldstärke) unabhängigen Parameter angeben zu können, wird die chemische Verschiebung üblicherweise als Promillion-Zahl δ angegeben. Sie gibt die chemische Verschiebung relativ zur Verschiebung einer willkürlich gewählten Referenz-Substanz an. Als Referenz-Substanz für ^{1}H- und ^{13}C-Atomkerne wird meistens Tetramethylsilan, $Si(CH_3)_4$, gewählt (auch TMS genannt). Es kann der zu messenden Substanz zugesetzt werden. Wie in Abb. 13.6 gezeigt, ist es üblich, δ-Werte nach links ansteigend aufzutragen. Das ist die Richtung abnehmender Kernabschirmung.

Das Magnetfeld am Kernort und damit die chemische Verschiebung hängen empfindlich von der Koordinations-Umgebung des Atoms ab. Je elektronegativer die Atome sind, die an ein Atom gebunden sind, desto geringer ist die

Einige für die Kernresonanz-Spektroskopie geeignete Isotope mit $I = \frac{1}{2}$

Isotop	Anteil im natürlichen Element
^{1}H	99,98 %
^{13}C	1,10 %
^{15}N	0,37 %
^{19}F	100 %
^{29}Si	4,67 %
^{31}P	100 %
^{77}Se	7,58 %

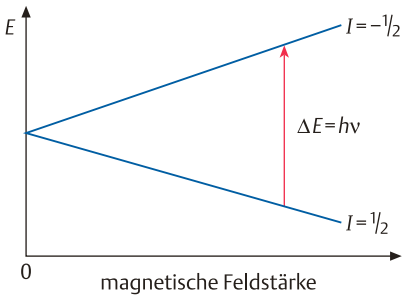


Abb. 13.5 Energie für die Spin-Umkehrung als Funktion der magnetischen Feldstärke.

Definition

Chemische Verschiebung

$$\delta = \frac{\nu(\text{Probe}) - \nu(\text{Ref})}{\nu(\text{Ref})} 10^6 \text{ ppm}$$

ν(Ref) = Resonanzfrequenz der Referenz-Substanz (z. B. $Si(CH_3)_4$ = TMS)
ppm = parts per million

Elektronendichte und die Abschirmung des Atomkerns. Dabei wirken sich auch die Bindungsverhältnisse aus, wie der Vergleich von Methanol (H_3C-OH) und Methanal ($H_2C=O$) zeigt. Die Lage eines Resonanzsignals gibt Auskunft über die chemische Umgebung eines Atoms (Tab. 13.2). Der Einfluss eines Atoms auf ein anderes nimmt mit der Zahl der zwischen ihnen liegenden Bindungen ab.

In Abb. 13.6 ist das ^{1}H-NMR- und das ^{13}C-NMR-Spektrum von Propanal ($H_3C-CH_2-CH=O$, Propionaldehyd) gezeigt. In beiden Spektren erkennt man drei Gruppen von Resonanzsignalen. Die C- und H-Atomkerne in der CHO-Gruppe sind durch das benachbarte O-Atom am wenigsten abgeschirmt. Die Atomkerne der CH_2-Gruppe sind stärker, und die der CH_3-Gruppe am stärksten abgeschirmt.

Abb. 13.6 zeigt uns noch mehr. Das ^{1}H-NMR-Signal für die CH_3-Gruppe ist in ein *Triplett* im Intensitätsverhältnis 1 : 2 : 1 aufgespalten. Ebenso bildet das Signal für die CHO-Gruppe ein Triplett, jedoch mit geringerer Aufspaltung. Ursache ist die **Spin-Spin-Kopplung**, die über die Bindungselektronenpaare vermittelt wird. In der CH_2-Gruppe haben die ^{1}H-Spins vier mögliche relative Ausrichtungen zueinander, wie in der Randspalte gezeigt. Die Spins addieren sich zu einem Gesamtspin und einem gemeinsamen magnetischen Moment. Über die Elektronen der Bindungen wirkt sich das auf das herrschende Magnetfeld an den Orten benachbarter Atomkerne aus. Das Magnetfeld am Ort eines H-Atomkerns einer CH_3-Gruppe ist geringfügig verschieden, je nachdem, welche der vier Spin-Kombinationen in der benachbarten CH_2-Gruppe vorliegt. Da die beiden in der Mitte gezeigten Kombinationen die gleiche Wirkung zeigen, ergeben sich drei äquidistante, nahe beieinanderliegende Resonanzsignale, von denen das mittlere doppelte Intensität hat. Die Größe der Aufspaltung (Abstand zwischen den Linien) nennt man *Kopplungskonstante*.

Die Kopplungskonstante wird in Hertz angegeben und ist unabhängig vom äußeren Magnetfeld. Kopplungskonstanten werden mit ^1J, ^2J usw. bezeichnet; die hochgestellte Zahl bezeichnet die Zahl der chemischen Bindungen, über die sie wirkt. In unserem Beispiel gibt es die Kopplungskonstanten ^3J = 7,3 Hz von CH_2 nach CH_3 und ^3J = 1,4 Hz von CH_2 nach CHO.

Für die H-Atome der CH_2-Gruppen gilt Ähnliches. Die Spins der drei H-Atome in der benachbarten CH_3-Gruppe können acht relative Orientierungen annehmen, von denen je drei gleichwertig sind. Das Resultat ist die Aufspaltung zu einem 1 : 3 : 3 : 1-*Quartett* mit ^3J = 7,3 Hz. Jedes der Quartett-Signale ist durch

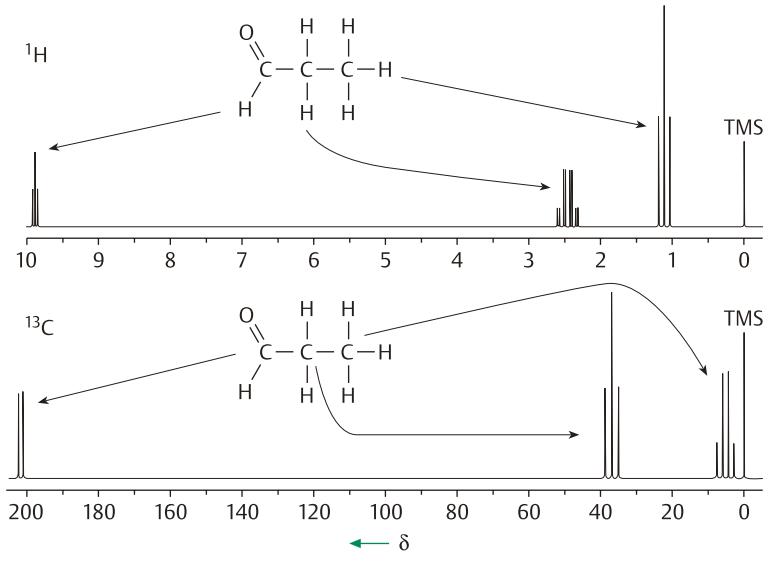


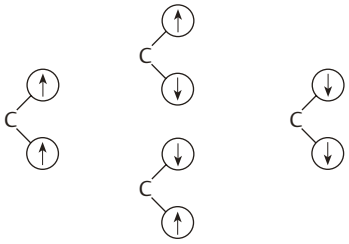
Abb. 13.6 Oben ^{1}H-NMR-, unten ^{13}C-NMR-Spektrum von Propanal. TMS = ^{1}H- und ^{13}C-Referenzsignale von $Si(CH_3)_4$.

Chemische Verschiebungen δ je nach Elektronegativität (ppm gegen TMS)

Verbindung	^{1}H	^{13}C	
H_3C-H	0,13	–2,3	
H_3C-CH_3	0,88	6,5	
H_3C-Br	2,68	9,6	abneh-
H_3C-Cl	3,05	25,6	mende
H_3C-OH	3,38	50,5	Abschir-
H_3C-F	4,30	71,6	mung
H_2CCl_2	5,30	54,5	
$HCCl_3$	7,27	77,7	
$H_2C=O$	9,60	197,0	

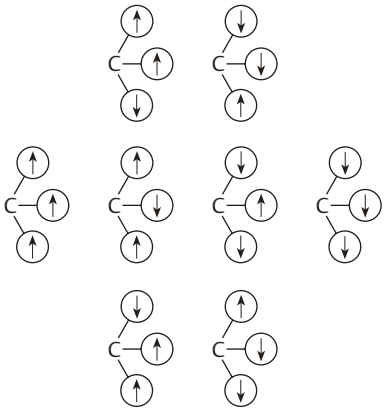
Mögliche gegenseitige Orientierung der Kernspins chemisch äquivalenter ^{1}H-Atome

in einer CH_2-Gruppe



ergibt ein Triplett-Signal bei benachbarten Atomen:

in einer CH_3-Gruppe



ergibt ein Quartett-Signal bei benachbarten Atomen:

das H-Atom der CHO-Gruppe zusätzlich in ein 1 : 1-*Dublett* mit ^3J = 1,4 Hz aufgespalten; man nennt das ein *Quartett von Dubletts*. Die Dublett-Aufspaltung ergibt sich aus den zwei möglichen Orientierungen des H-Atomkerns der CHO-Gruppe. Die Zahl der Signale eines Multipletts ist immer gleich $n + 1$ wenn n die Zahl der verursachenden Atomkerne ist (Dublett für n = 1, Triplett für n = 2 usw.).

Die drei Signale der ^{13}C-Atomkerne (Abb. 13.6) zeigen Aufspaltungen durch ^{1}H—^{13}C-Spin-Spin-Kopplungen. Das C-Atom der CHO-Gruppe zeigt ein Dublett mit ^1J = 172 Hz wegen der beiden ^{1}H-Orientierungen. Die zusätzliche ^2J-Aufspaltung der Dublett-Signale zu einem Dublett von Tripletts aufgrund der H-Atome der CH_2-Gruppe ist erheblich geringer und kaum mehr zu sehen. Durch ^1J-C—H-Kopplung zeigt das C-Atom der CH_2-Gruppe ein Triplett und das der CH_3-Gruppe ein Quartett.

Aufspaltungen der ^{1}H-Signale im ^{1}H-NMR-Spektrum durch ^{1}H—^{13}C-Kopplungen gehen im Untergrundrauschen unter, weil fast alle H-Atome an unmagnetische ^{12}C-Atome gebunden sind (nur 1,1 % der C-Atome sind ^{13}C-Atome). Aus dem gleichen Grund spielen ^{13}C—^{13}C-Spin-Spin-Kopplungen keine Rolle. Kopplungen mit anderen Atomkernen (z. B. ^{19}F, ^{31}P) ergeben Multiplett-Aufspaltungen.

13

Atome, die chemisch gleichwertig sind, verursachen keine gegenseitige Signal-Aufspaltung. In Ethan, $H_3C—CH_3$, tritt zum Beispiel nur ein ^{1}H-Singulett auf. Die eine CH_3-Gruppe verursacht kein Quartett bei der anderen, und auch die H-Atome innerhalb von einer CH_3-Gruppe verursachen keine gegenseitigen Aufspaltungen.

Die Intensität der Signale (bei Multipletts zusammenaddiert) ist proportional zur Zahl der Atome, von denen sie herrühren. Das ^{1}H-Triplett bei 1,1 ppm in Abb. 13.6 ist etwa 3-mal intensiver als das Triplett bei 9,8 ppm und 1,5-mal intensiver als die Summe der 8 Signale des Quartetts von Dubletts bei 2,4 ppm. Bei ^{13}C-Spektren ist das allerdings selten erfüllt.

Tab. 13.2 Chemische Verschiebungen δ für einige organische Verbindungen in ppm (gegen TMS).

	^{1}H	^{13}C
$H_3C—CH_3$	0,88	6,5
$H_2C=CH_2$	5,84	123,5
$HC\equiv CH$	2,88	71,9
C_6H_6	7,27	128,5
$\mathbf{H_3C}—CH_2—OH$	1,22	16,5
$H_3C—\mathbf{CH_2}—OH$	3,70	58,4
$(\mathbf{H_3C}—CH_2)_2O$	1,16	16,4
$(H_3C—\mathbf{CH_2})_2O$	3,36	66,9
$\mathbf{H_3C}—CH=O$	2,20	31,2
$H_3C—\mathbf{CH}=O$	9,80	200,2
$\mathbf{H_3C}—COOH$	2,10	20,3
$H_3C—\mathbf{COOH}$	8,63	175,7
$(H_3C)_3N$	2,12	47,6
$\mathbf{H_3C}—C\equiv N$	1,95	0,3
$H_3C—\mathbf{C}\equiv N$		117,7

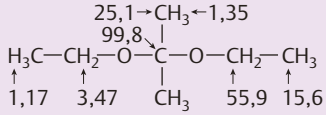
Es gibt noch eine Vielzahl von speziellen Messvarianten. Eine davon ist die *Entkopplung*. Strahlt man beim Messen des ^{13}C-Spektrums zugleich mit den Resonanzfrequenzen der ^{1}H-Atome ein, dann wird die $^{1}H-^{13}C$-Kopplung aufgehoben und alle ^{13}C-Signale erscheinen ohne Aufspaltung (als Singuletts). Komplizierte Spektren werden dadurch einfacher.

Beispiel 13.4

Eine Verbindung der Zusammensetzung $C_7H_{16}O_2$ zeigt die folgend genannten NMR-Signale in ppm gegen TMS. Welche ist die Molekülstruktur?

^{1}H-NMR: 3,47 Quartett; 1,35 Singulett; 1,17 Triplett; Intensitäten 2 : 3 : 3
^{13}C-NMR: 99,8 Singulett; 55,9 Triplett; 25,1 Quartett; 15,6 Quartett

Der Zahl der ^{1}H- und ^{13}C-Signale entsprechend gibt es drei Sorten von H-Atomen im Mengenverhältnis 2 : 3 : 3 und vier Sorten von C-Atomen. Das erste C-Atom ist an kein H-Atom gebunden (^{13}C-Singulett), das zweite an zwei H-Atome (^{13}C-Triplett), das dritte und vierte an je drei H-Atome (^{13}C-Quartetts). Das ^{1}H-Quartett zeigt eine benachbarte CH_3-Gruppe an, das ^{1}H-Singulett keine H-Atome am Nachbaratom, das ^{1}H-Triplett eine benachbarte CH_2-Gruppe. Die ^{13}C-Verschiebungen 25,1 und 15,6 ppm sind typisch für Alkane (C an H und C einfach gebunden; Tab. 13.2). 55,9 ppm passt auf Ether und Alkohole (C einfach an O gebunden). 99,8 ppm spricht für ein C-Atom, das an zwei O-Atome gebunden ist. Die Molekülstruktur ist:



Durch Vergleich der beobachteten chemischen Verschiebungen mit den Werten vergleichbarer Substanzen, durch Analyse der Spin-Spin-Kopplungen und gegebenenfalls durch zusätzliche Messvarianten kann man auch bei komplizierten Molekülen zu detaillierten Strukturaussagen kommen.

Übungsaufgaben

(Lösungen s. S. 645)

Röntgenbeugung

13.1 Bei der Beugung von Röntgenstrahlen der Wellenlänge λ = 71,0 pm wurde ein gebeugter Strahl erster Ordnung (n = 1) bei θ = 12,0° beobachtet. Wie weit sind die zugehörigen Ebenen im Kristall voneinander entfernt?

13.2 Die Ebenen einer Ebenenschar in einem Kristall sind 204 pm voneinander entfernt. Bei welchen Einstrahlungswinkeln θ kann ein gebeugter Strahl erster, zweiter und dritter Ordnung beobachtet werden, wenn λ = 154 pm?

13.3 Führen Sie die gleiche Berechnung wie in Aufgabe 13.2 für d = 303 pm und λ = 71,0 pm durch.

13.4 Betrachten Sie die Rutil-Struktur in Abb. 12.20 (S. 191; a nach vorne, b nach rechts). Welche Miller-Indices hat die Ebene, die von links vorne nach rechts hinten von den roten Linien aufgespannt wird? Welche Miller-Indices hat die rechte Begrenzungsfläche der Elementarzelle?

13.5 Zeichnen Sie in je eine tetragonale Elementarzelle die Ebenen 111, 012 und $10\bar{1}$.

13.6 Das kubische Mineral Perowskit ($CaTiO_3$) hat a = 391 pm. Die Atomkoordinaten sind:

	x	y	z
Ca	0,5	0,5	0,5
Ti	0	0	0
O	0,5	0	0
O	0	0,5	0
O	0	0	0,5

Machen Sie eine perspektivische Skizze der Elementarzelle (Ti in allen acht Ecken, O auf allen Kanten). Wie weit sind die O-Atome von den Ca- und den Ti-Atomen entfernt? Welche Koordinationszahlen haben Ca und Ti?

13.7 Cadmiumiodid, CdI_2, kristallisiert trigonal mit a = 425 pm und c = 686 pm (γ = 120°). Die Iod-Atome bilden eine hexagonal-dichteste Kugelpackung, die Cd-Atome befinden sich in der Hälfte der Oktaederlücken. Die Atomkoordinaten sind:

	x	*y*	*z*
Cd	0	0	0
I	0,3333	0,6667	0,249
I	0,6667	0,3333	0,751

Wie lang sind die Cd—I-Bindungen und die I···I-Kontakte? (Berücksichtigen Sie auch I-Atome aus Nachbarzellen.)

13.8 Bei einer kubisch-innenzentrierten Struktur (Abb. 12.10, S. 187) sind alle Röntgenreflexe mit der Bedingung $h + k + l$ = ungerade exakt ausgelöscht. Erklären Sie dies mit Hilfe des Strukturfaktors.

13.9 Calciumcarbid, CaC_2, kristallisiert tetragonal-innenzentriert mit $a = b$ = 389 pm, c = 639 pm. Die Atomkoordinaten sind:

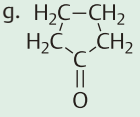
	x	*y*	*z*
Ca	0	0	0
C	0	0	0,406
C	0	0	0,594

Weitere drei Atome befinden sich bei denselben Werten nach Addition von $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ (Innenzentrierung). Verwenden Sie die Ordnungszahlen der Atome für die Atomformfaktoren und berechnen Sie die Intensitäten für die Reflexe 100, 200, 110, 002. Was fällt auf?
Machen Sie eine perspektivische Skizze der Elementarzelle (Ca in allen Ecken, C auf allen *c*-Kanten). Wie lang ist die C—C-Bindung? Wie lang sind die Ca···C-Kontakte?

13

NMR-Spektroskopie

13.10 Welche chemischen ^1H- und ^{13}C-Verschiebungen und welche Spin-Spin-Kopplungen erwarten Sie für folgende Verbindungen?

a. $(H_3C)_3C—COOH$
b. $H_2C{=}CH—CN$
c. $H_3C—CH_2Cl$
d. $(H_3C)_3C—CH_2—C{\equiv}CH$
e. $H_3C—CH_2—CH_2—F$
(Achtung: ^{19}F)
f. $(H_3C)_2C{=}CH(CH_3)$
g. 

13.11 Welche Molekülstrukturen haben die Verbindungen mit den folgenden NMR-Signalen (ppm gegen TMS)? (q = Quartett; s = Singulett; t = Triplett)

a. $C_4H_8O_2$
^1H 3,96 q; 1,97 s; 1,18 t; Intensitäten 2 : 3 : 3
^{13}C 171,2 s; 60,6 t; 21,1 q; 14,4 q

b. C_6H_{10}
^1H 2,15 q; 1,11 t; Intensitäten 2 : 3
^{13}C 81,0 s; 14,5 q; 12,6 t

c. $C_{10}H_{14}$
^1H 6,89 s; 2,18 s; Intensitäten 1 : 6
^{13}C 133,6 s; 131,2 s; 19,0 q

d. $C_3H_5ClO_2$
^1H 4,08 s; 3,81 s; Intensitäten 2 : 3
^{13}C 167,9 s; 53,1 q; 40,9 t

14 Lösungen

Zusammenfassung

Lösungen sind homogene Gemische. Die Komponente mit dem größten Mengenanteil wird meistens *Lösungsmittel* genannt. Die Menge eines gelösten Stoffes in einem gegebenen Volumen Lösung nennt man *Konzentration*. Eine Lösung, in der die maximal auflösbare Menge eines Stoffes enthalten ist, heißt *gesättigte Lösung*; Lösungen mit geringerer Konzentration sind ungesättigt.

Die Art und Stärke der Anziehungskräfte zwischen den Lösungsmittel-Molekülen, zwischen Lösungsmittel-Molekülen und gelösten Teilchen sowie zwischen den gelösten Teilchen untereinander bestimmt weitgehend die Löslichkeit eines Stoffes in einem bestimmten Lösungsmittel. Die größten Löslichkeiten werden dann beobachtet, wenn diese Kräfte ähnlich sind; „Ähnliches löst Ähnliches".

Die *Lösungsenthalpie*, die beim Herstellen einer Lösung freigesetzt oder aufgenommen wird, ergibt sich aus dem Energiebetrag, der zum Überwinden der Anziehungskräfte innerhalb der reinen Komponenten (Lösungsmittel und zu lösender Stoff) aufzuwenden ist und dem Energiebetrag, der bei der *Solvatation* freigesetzt wird. Mit Wasser als Lösungsmittel wird der *Solvatationsprozess*, bei dem die gelösten Teilchen die Lösungsmittel-Moleküle anziehen und sich mit ihnen umhüllen, *Hydratation* genannt; die dabei freigesetzte Energie ist die Hydratationsenthalpie.

Mit Hilfe des *Prinzips des kleinsten Zwanges* lässt sich voraussagen, wie die Löslichkeit eines Stoffes von der Temperatur abhängt. Wenn der Auflösungsprozess *endotherm* ist, *nimmt die Löslichkeit mit steigender Temperatur* zu; dies ist bei den meisten Lösungen von Feststoffen der Fall. Wenn er *exotherm* ist, *nimmt sie mit steigender Temperatur ab*; bei Lösungen von Gasen ist dies in der Regel so. Die Löslichkeit von Feststoffen und Flüssigkeiten wird kaum vom Druck beeinflusst. Bei *Gasen* nimmt die Löslichkeit in einer Flüssigkeit proportional zum *Partialdruck* des Gases zu (Henry-Dalton-Gesetz).

Konzentrationen werden als Massenanteil *w* bzw. *Massenprozent* (cg/g), *Stoffmengenanteil x, Stoffmengenkonzentration c* oder *Molalität b* angegeben, bei Gasen auch als Volumenanteil φ.

Der *Dampfdruck* einer Lösung ist gleich der Summe der Partialdrücke ihrer Komponenten. Bei idealen Lösungen ist nach dem Raoult-Gesetz der Partialdruck gleich dem Stoffmengenanteil der Komponente in der Lösung mal dem Dampfdruck der reinen Komponente. Der *Dampfdruck* der verdünnten Lösungen eines *nichtflüchtigen Stoffes* ist gleich dem Partialdruck des Lösungsmittels im Sinne des Raoult-Gesetzes. Als Folge davon ist der *Dampfdruck* der Lösung kleiner, ihr *Gefrierpunkt* niedriger und ihr *Siedepunkt* höher als für das reine Lösungsmittel.

Dampfdruck, Gefrierpunktserniedrigung, Siedepunktserhöhung und *osmotischer Druck* hängen nicht von der Art des gelösten Stoffes, sondern nur von seinem *Stoffmengenanteil* in der Lösung ab. Der *osmotische Druck* in einer konzentrierten Lösung baut sich auf, wenn sie von einer verdünnteren Lösung durch eine *semipermeable Membran* getrennt ist; die semipermeable Membran lässt nur die Lösungsmittel-Moleküle passieren.

Ein nichtflüchtiger gelöster Stoff kann durch einfache Destillation vom Lösungsmittel getrennt werden. Zur Trennung einer Lösung aus zwei flüchtigen Stoffen dient die *fraktionierte Destillation*, bei der die unterschiedliche Zusammensetzung von Lösung und Dampf ausgenutzt wird. Dazu werden einzelne Destillationsschritte in einer *Kolonne* mehrfach wiederholt. *Azeotrope Gemische* lassen sich nicht durch Destillation trennen.

Elektrolyte sind Stoffe, die in wässriger Lösung Ionen bilden, weshalb die Lösungen den elektrischen Strom besser leiten als reines Wasser. *Starke Elektrolyte* bestehen in der Lösung praktisch vollständig aus Ionen. *Schwache Elektrolyte*

Übersicht

14.1 Allgemeine Betrachtungen · *208*
14.2 Der Auflösungsprozess · *209*
14.3 Hydratisierte Ionen · *210*
14.4 Lösungsenthalpie · *211*
14.5 Abhängigkeit der Löslichkeit von Druck und Temperatur · *212*
14.6 Konzentration von Lösungen · *213*
14.7 Dampfdruck von Lösungen · *216*
14.8 Gefrierpunkt und Siedepunkt von Lösungen · *217*
14.9 Osmose · *219*
14.10 Destillation · *221*
14.11 Elektrolyt-Lösungen · *223*
14.12 Interionische Wechselwirkungen in Lösungen · *224*
14.13 Kolloide Lösungen und Gele · *224*
14.14 Tenside und Mizellen · *225*
14.15 Ionische Flüssigkeiten · *226*

Übungsaufgaben · *227*

Schlüsselworte (s. Glossar)

Löslichkeit
Hydratation
Hydratationsenthalpie
Solvatation
Solvatationsenthalpie
Lösungsenthalpie
Prinzip des kleinsten Zwanges
Henry-Dalton-Gesetz

Konzentration
Massenanteil
Massenkonzentration
Stoffmengenanteil
Stoffmengenkonzentration
Volumenanteil
Molalität

Ideale Lösung
Raoult-Gesetz
Gefrierpunktserniedrigung

Siedepunktserhöhung
Osmose
Umkehrosmose

Destillation
Fraktionierte Destillation (Rektifikation)
Azeotropes Gemisch

Elektrolyt
van't Hoff-Faktor

kolloide Lösung
Sol
Gel

Tensid (grenzflächenaktiver Stoff)
Mizelle

Ionische Flüssigkeit

bestehen in der Lösung aus Molekülen, die nur teilweise in Ionen dissoziieren. Weil die Lösung von einem Mol eines Elektrolyten mehr als ein Mol Teilchen (Moleküle und Ionen) enthält, ist ihre Gefrierpunktserniedrigung, ihre Siedepunktserhöhung und ihr osmotischer Druck größer als bei einem Nichtelektrolyten gleicher Konzentration.

Kolloide Lösungen enthalten große Moleküle oder andere Teilchen in der Größe von 1 – 1000 nm, die durch angelagerte Ionen oder Moleküle daran gehindert werden, auszuflocken. Eine gallertartig erstarrte kolloide Lösung nennt man *Gel*.

Moleküle von *Tensiden* bestehen aus einem unpolaren, hydrophoben Teil und einer polaren, hydrophilen Endgruppe. Sie sammeln sich an der Oberfläche von Wasser, und im Wasser bilden sie *Mizellen*. Mizellen können als Schablonen zur Herstellung von Nanostrukturen dienen.

Ionische Flüssigkeiten sind Ionenverbindungen mit Schmelzpunkten unter 100 °C, die in speziellen Fällen als Lösungsmittel dienen.

Lösungen sind homogene Gemische. Gasgemische können als gasförmige Lösungen aufgefasst werden. Manche Legierungen sind feste Lösungen; Messing ist zum Beispiel eine feste Lösung aus Zink in Kupfer. Allerdings sind nicht alle Legierungen feste Lösungen; einige sind heterogene Gemische, andere sind intermetallische Verbindungen. Am häufigsten hat man es mit flüssigen Lösungen zu tun.

14

14.1 Allgemeine Betrachtungen

In der chemischen Industrie ist es üblich, nicht von Lösungsmitteln, sondern *Lösemitteln* zu sprechen. Lösemittel dienen in der Industrie vorwiegend als Hilfsmittel, um Reaktionen durchführen zu können. Sie verursachen Kosten, erfordern besondere Sicherheitsvorkehrungen (Brennbarkeit!) und müssen zum Schluss entsorgt oder zur Wiederverwertung aufgearbeitet werden. Sie sind sozusagen ein notwendiges Übel.

Unter dem **Lösungsmittel** oder **Solvens** versteht man im Allgemeinen die Komponente einer Lösung mit dem größten Mengenanteil; die übrigen Komponenten sind die **gelösten Stoffe**. Diese Einteilung ist willkürlich und nicht immer zweckmäßig. Zuweilen wird eine Komponente auch dann als Lösungsmittel aufgefasst, wenn sie einen kleineren Mengenanteil ausmacht; Phosphorsäure (H_3PO_4), eine im reinen Zustand kristalline Verbindung, ist zum Beispiel als flüssige Lösung mit 85 % Massenanteil Phosphorsäure und 15 % Wasser im Handel, trotzdem wird das Wasser als das Lösungsmittel aufgefasst.

Manche Substanzen bilden miteinander Lösungen in jedem beliebigen Mischungsverhältnis (vollständige Mischbarkeit). Gase sind immer beliebig miteinander mischbar und auch für manche Komponenten von flüssigen oder festen Lösungen gilt dies. Meistens ist die Menge eines Stoffes, die sich in einem Lösungsmittel lösen lässt, jedoch begrenzt. Die **Löslichkeit** eines Stoffes entspricht der maximalen Stoffmenge, die bei gegebener Temperatur und gegebenem Lösungsmittel unter Bildung eines stabilen Systems in einer bestimmten Menge der Lösung enthalten sein kann.

Die Menge eines gelösten Stoffes in einem bestimmten Volumen einer Lösung ist seine **Konzentration**. Lösungen, die nur eine kleine Menge gelösten Stoff enthalten, nennt man **verdünnte Lösungen**; eine **konzentrierte Lösung** hat eine relativ hohe Konzentration an gelöstem Stoff.

Wenn einem flüssigen Lösungsmittel eine größere Menge eines Stoffes zufügt wird, als sich darin lösen kann, so stellt sich ein Gleichgewicht zwischen der Lösung und dem ungelösten Rest des Stoffes ein. Der ungelöste Stoff kann fest, flüssig oder gasförmig sein; einen festen ungelösten Stoffrest nennt man Bodenkörper. Im Gleichgewichtszustand geht ständig ungelöster Stoff in Lösung während gelöster Stoff gleich schnell aus der Lösung ausgeschieden wird. Die Konzentration in der Lösung bleibt dabei konstant. Eine Lösung dieser Art wird **gesättigte Lösung** genannt; ihre Konzentration entspricht der Löslichkeit des betreffenden Stoffes.

Dass zwischen einer gesättigten Lösung und dem überschüssigen, ungelösten Stoff ein dynamisches Gleichgewicht besteht, lässt sich experimentell zeigen. Bei einem Bodenkörper aus kleinen Kristallen, der in Kontakt zu einer gesät-

tigten Lösung steht, kann man eine Veränderung der Gestalt und Größe der Kristalle beobachten; große Kristalle wachsen auf Kosten der kleineren Kristalle. Dabei verändert sich weder die Konzentration der gesättigten Lösung noch die Menge des Bodenkörpers.

Eine **ungesättigte Lösung** hat eine geringere Konzentration als eine gesättigte Lösung. In einer **übersättigten Lösung** ist die Konzentration höher als in der gesättigten Lösung. Übersättigte Lösungen sind metastabil; nach spontaner Bildung oder nach Zusatz von Keimen scheidet sich der über die Sättigungsmenge hinausgehende Überschuss des gelösten Stoffes aus. Keime können zum Beispiel Staubteilchen sein. Besonders gute Keime sind *Impfkristalle*; das sind Kristalle des Stoffes, der in Lösung ist.

Will man kleine, feste Partikel *einheitlicher Größe* aus einer Lösung abscheiden, dann muss man für eine kurzzeitige Übersättigung sorgen, bei der viele Kristallkeime gleichzeitig entstehen. Dann muss bei geringer Übersättigung ein langsames Wachstum der Keime folgen, ohne dass neue Keime entstehen. Geschickt ausgeführt, lassen sich auf diesem Wege Nanopartikel gewünschter Größe herstellen (LaMer-Prozess). Durch Zusatzstoffe in der Lösung kann sogar die Gestalt der kristallisierenden Partikel beeinflusst werden (Abschnitt 12.7, S. 194).

14.2 Der Auflösungsprozess

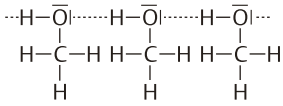
Unpolare und polare Substanzen bilden im Allgemeinen keine Lösungen miteinander. Tetrachlormethan (CCl_4; eine unpolare, flüssige Substanz) ist unlöslich in Wasser. Die Anziehungskräfte der polaren Wasser-Moleküle untereinander sind erheblich stärker als die Anziehungskräfte zwischen Wasser- und CCl_4-Molekülen, zwischen denen nur London-Kräfte wirksam sind. Die Tendenz der Wasser-Moleküle, sich aneinander zu lagern, bewirkt eine Verdrängung der Tetrachlormethan-Moleküle. Die beiden Substanzen bleiben getrennt als zwei übereinandergeschichtete Flüssigkeiten.

Iod, das aus unpolaren I_2-Molekülen besteht, ist in Tetrachlormethan löslich. Die Anziehungskräfte zwischen I_2-Molekülen im festen Iod sind etwa von der gleichen Art und Größenordnung wie die zwischen CCl_4-Molekülen im reinen Tetrachlormethan. Damit sind auch entsprechende Wechselwirkungen zwischen I_2- und CCl_4-Molekülen möglich, beide sind miteinander mischbar. Es entsteht eine Lösung.

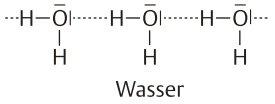
Methanol ($H_3C{-}OH$) besteht wie Wasser aus polaren, miteinander assoziierten Molekülen. In beiden Flüssigkeiten lagern sich die Moleküle über Wasserstoff-Brücken zusammen. Methanol und Wasser lassen sich in jedem Mengenverhältnis mischen. In den Lösungen sind Methanol- und Wasser-Moleküle über Wasserstoff-Brücken assoziiert. Methanol löst sich nicht in unpolaren Lösungsmitteln. Die starken intermolekularen Anziehungskräfte im reinen Methanol können nur von Lösungsmittel-Molekülen überwunden werden, die mit den Methanol-Molekülen ähnlich starke Wechselwirkungen eingehen.

Allgemein lösen sich polare Substanzen nur in polaren Lösungsmitteln und unpolare nur in unpolaren Lösungsmitteln. Es gilt somit die Regel „Ähnliches löst Ähnliches“. Verbindungen mit Gerüststrukturen wie zum Beispiel Diamant, in denen die Atome im Kristall durch kovalente Bindungen zusammengehalten werden, sind in allen Flüssigkeiten unlöslich. Keinerlei Wechselwirkung mit Lösungsmittel-Molekülen ist stark genug, um die kovalenten Bindungskräfte in einer Gerüststruktur zu überwinden.

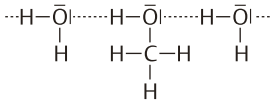
Polare Flüssigkeiten, insbesondere Wasser, vermögen viele Ionen-Verbindungen zu lösen. Die Ionen ziehen die polaren Lösungsmittel-Moleküle an — positiver Pol des Lösungsmittel-Moleküls an negatives Ion, negativer Pol an positives Ion. Ion-Dipol-Anziehungskräfte können recht stark sein.



Methanol



Wasser



Lösung von Methanol in Wasser

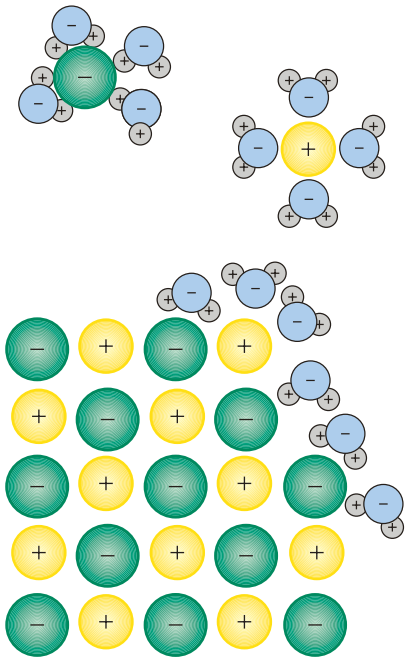
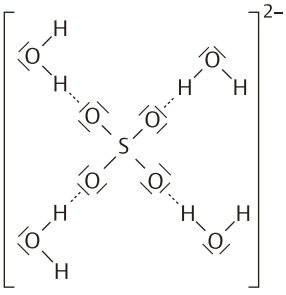
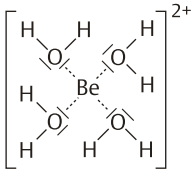


Abb. 14.1 Auflösungsprozess eines Ionenkristalls in Wasser.



hydratisiertes Sulfat-Ion



hydratisiertes Be^{2+}-Ion

$$K^+(g) + Cl^-(g) \xrightarrow{+H_2O} K^+(aq) + Cl^-(aq)$$

$$\Delta H = -684{,}1\ \text{kJ/mol}$$

In Abb. 14.1 wird der Auflösungsprozess eines Ionenkristalls in Wasser veranschaulicht. Während die Ionen im Inneren des Kristalls gleichmäßig aus allen Richtungen durch entgegengesetzt geladene Ionen angezogen werden, ist die elektrostatische Anziehung für die Ionen an der Kristalloberfläche unausgeglichen. Die Oberflächen-Ionen ziehen Wasser-Moleküle an: die negativ geladenen Enden der Wasser-Moleküle werden von den Kationen, die positiv geladenen Enden von den Anionen angezogen. Die Ion-Dipol-Anziehungen erlauben den Ionen, aus dem Kristallverband auszubrechen und in die Lösung zu driften. Die gelösten Ionen sind **hydratisiert**, d. h. von einer Hülle aus Wasser-Molekülen umgeben.

14.3 Hydratisierte Ionen

Anionen werden in wässriger Lösung durch die Anziehung zwischen dem Ion und den Wasserstoff-Atomen der Wasser-Moleküle hydratisiert. Dabei können, wie zum Beispiel beim Sulfat-Ion, mehrere Wasserstoff-Brücken beteiligt sein. Kationen werden durch die Anziehung zwischen dem Ion und den einsamen Elektronenpaaren des Sauerstoff-Atoms im Wasser-Molekül hydratisiert. Diese Anziehungskräfte sind relativ stark. Oft wird das Kation durch eine definierte Zahl von H_2O-Molekülen hydratisiert. Die an das Kation oder Anion gebundenen Wasser-Moleküle binden weitere Wasser-Moleküle über Wasserstoff-Brücken; die so in weiter außen liegenden Hüllen vorhandenen Wasser-Moleküle sind jedoch weniger fest gebunden.

Die Anziehungskräfte zwischen Ion und Wasser-Molekülen sind vor allem dann stark, wenn das Ion eine hohe Ladung hat und wenn es klein ist. Dies sind die gleichen Bedingungen, die beim Übergang von der Ionen-Bindung zur kovalenten Bindung für erhebliche kovalente Bindungsanteile sorgen (vgl. Abschnitt 8.2, S. 117). Aus dem gleichen Grund, aus dem in Beryllium-Verbindungen überwiegend kovalente Bindungen auftreten (hohe Ionenladung bei kleiner Ionengröße), sind auch hydratisierte Beryllium-Kationen sehr stabil. Beim Auflösen von Berylliumchlorid, in welchem die Bindungen überwiegend *kovalent* sind, entstehen hydratisierte *Ionen*:

$$BeCl_2(s) + 4\,H_2O \rightarrow [Be(OH_2)_4]^{2+}(aq) + 2\,Cl^-(aq)$$

Bei dem hypothetischen Prozess, in welchem Ionen aus dem Gaszustand in gelöste, hydratisierte Ionen überführt werden, wird Energie freigesetzt. Sie wird **Hydratationsenthalpie** genannt. Die Hydratationsenthalpie hängt von der Konzentration der entstehenden Lösung ab. Wenn, wie im Beispiel unten in der Randspalte, keine näheren Angaben gemacht werden, wird unterstellt, dass die Ionen in maximalem Maß hydratisiert werden. Dies ist erfüllt, wenn die Lösung sehr verdünnt ist; die zugehörigen ΔH-Werte werden Hydratationsenthalpien für unendliche Verdünnung genannt.

Der Betrag der Hydratationsenthalpie zeigt die Stärke der Anziehungskräfte zwischen den Ionen und den Wasser-Molekülen an. Bei einem großen negativen Wert für ΔH werden die Wasser-Moleküle stark gebunden.

Beim Eindampfen von wässrigen Lösungen werden häufig kristalline Substanzen erhalten, in denen die hydratisierten Ionen erhalten bleiben. Außerdem können Wasser-Moleküle im Kristall eingebaut sein, ohne an ein spezifisches Ion assoziiert zu sein. Kristalle, die in dieser Art Wasser-Moleküle enthalten, werden *Kristallhydrate* genannt; das eingebaute Wasser ist das *Kristallwasser*. In der Formel wird das Wasser durch einen Punkt abgesetzt angegeben, zum Beispiel $BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$ (zu lesen: $BaCl_2$ *mit* zwei H_2O). Bei den Formeln wird häufig nicht unterschieden, ob es sich um Hydratationswasser eines Ions oder um anderweitig eingebautes Kristallwasser handelt. Will man das Hydrata-

tionswasser als solches kenntlich machen, kann man die entsprechenden hydratisierten Ionen durch eckige Klammern bezeichnen.

Bei Verwendung anderer Lösungsmittel als Wasser ist die Situation ähnlich. Anstelle von Hydratation spricht man dann allgemein von **Solvatation**, von solvatisierten Ionen und von der **Solvatationsenthalpie**.

14.4 Lösungsenthalpie

Wenn eine Substanz in einem Lösungsmittel gelöst wird, wird Energie freigesetzt oder aufgenommen. Wenn der Vorgang bei konstantem Druck durchgeführt wird (offenes Gefäß), nennt man die abgegebene oder aufgenommene Wärmemenge **Lösungsenthalpie**. So wie die Hydratationsenthalpie von der Konzentration der erhaltenen Lösung abhängt, ist auch die Lösungsenthalpie davon abhängig. Wenn nicht anders angegeben, beziehen sich Zahlenwerte auf die Bildung von unendlich verdünnten Lösungen.

Die beim Lösen einer reinen Substanz umgesetzte Energie setzt sich aus der Energie zusammen, die zum Trennen der Teilchen der Substanz *aufgebracht* werden muss, und der Energie, die bei der Bildung der solvatisierten Teilchen der Lösung *freigesetzt* wird. Wenn zum Beispiel Kaliumchlorid in Wasser gelöst wird, kann die Lösungsenthalpie folgendermaßen zusammengesetzt werden:

1. Die aufzuwendende Energie, die gebraucht wird, um die Kristallstruktur des Kaliumchlorids unter Bildung gasförmiger Ionen aufzubrechen. Diese Energie entspricht der Gitterenergie des KCl-Kristalls:

$$KCl(s) \rightarrow K^+(g) + Cl^-(g) \qquad \Delta H = +701{,}2\ \text{kJ/mol}$$

2. Die freigesetzte Hydratationsenthalpie bei der Bildung von hydratisierten, gelösten Ionen aus den gasförmigen Ionen:

$$K^+(g) + Cl^-(g) \xrightarrow{H_2O} K^+(aq) + Cl^-(aq) \qquad \Delta H = -684{,}1\ \text{kJ/mol}$$

Diese Hydratationsenthalpie ist genaugenommen die Summe von drei Energiewerten: die notwendige Energie, um einige Wasserstoff-Brücken im Wasser zu lösen, die freigesetzte Energie bei der Hydratation der Kalium-Ionen und die freigesetzte Energie bei der Hydratation der Chlorid-Ionen. Es ist allerdings schwierig, diese drei Vorgänge getrennt voneinander zu untersuchen.

Im betrachteten Beispiel ist der Gesamtprozess endotherm. Die Lösungsenthalpie hat einen positiven Wert, weil im Schritt 1 mehr Energie benötigt wird, als in Schritt 2 freigesetzt wird:

$$KCl(s) \xrightarrow{H_2O} K^+(aq) + Cl^-(aq) \qquad \Delta H = +17{,}1\ \text{kJ/mol}$$

Lösungsenthalpien können auch negative Werte haben, wenn bei der Solvatation (Schritt 2) mehr Energie frei wird als zum Zerlegen der Kristallstruktur benötigt wird (Schritt 1):

1. $AgF(s)$	$\rightarrow Ag^+(g) + F^-(g)$	$\Delta H = 910{,}9\ \text{kJ/mol}$
2. $Ag^+(g) + F^-(g)$	$\rightarrow Ag^+(aq) + F^-(aq)$	$\Delta H = -931{,}4\ \text{kJ/mol}$
$AgF(s)$	$\rightarrow Ag^+(aq) + F^-(aq)$	$\Delta H = -20{,}5\ \text{kJ/mol}$

Die Beiträge, die zu großen Werten für Schritt 1 führen (hohe Ionenladung und kleine Ionenradien; vgl. Abschnitt 14.3), führen auch zu großen Beträgen bei Schritt 2. Beide Beträge liegen meist in der gleichen Größenordnung. Lösungsenthalpien haben daher im Allgemeinen kleine Energiebeiträge. Bei der Berechnung von Lösungsenthalpien können relativ kleine Fehler in den Werten der Gitterenergie und der Solvatationsenthalpie zu relativ großen Fehlern bei der Lösungsenthalpie führen. Im Falle der Auflösung von AgF bedeutet 1 % Fehler

$BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$ besteht aus Ba^{2+}-Ionen, Cl^--Ionen und H_2O-Molekülen

$FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ besteht aus $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$-Ionen und Cl^--Ionen: $[Fe(OH_2)_6]Cl_3$

$CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ besteht aus $[Cu(OH_2)_4]^{2+}$-Ionen und $[SO_4(H_2O)]^{2-}$-Ionen: $[Cu(OH_2)_4][SO_4(H_2O)]$

bei einem der ersten beiden Werte, einen Fehler von 9 kJ/mol im Ergebnis, d. h. ~ 45 % relativer Fehler.

Bei der Auflösung von nichtionischen Verbindungen sind die Verhältnisse ähnlich. Die Gitterenergien von Molekülkristallen sind kleiner als die von Ionenkristallen, ebenso sind aber auch die Solvatationsenthalpien geringer. Für feste molekulare Verbindungen, die sich in unpolaren Lösungsmitteln ohne Bildung von Ionen und ohne besondere Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff lösen, sind Lösungsvorgänge endotherm und die Lösungsenthalpie liegt in der gleichen Größenordnung wie die Schmelzenthalpie.

Gase lösen sich in Flüssigkeiten im Allgemeinen exotherm. Da keine Energie benötigt wird, um die Gasmoleküle voneinander zu trennen, rührt der wesentliche Energiebeitrag von der exothermen Solvatation der Gasmoleküle her; außerdem ist es ein Vorgang mit einer Verringerung des Gesamtvolumens, d. h. es wird auch noch Volumenarbeit in Wärme umgesetzt (negativer Wert für $p \cdot \Delta V$, vgl. Abschnitt 5.4, S. 62).

14.5 Abhängigkeit der Löslichkeit von Druck und Temperatur

Definition

Das Prinzip des kleinsten Zwanges nach Le Chatelier:
Übt man auf ein System, das sich im chemischen Gleichgewicht befindet, einen Zwang durch Änderung der äußeren Bedingungen (Temperatur, Druck, Konzentration) aus, so weicht das System dem Zwang aus. Es stellt sich ein neues, verändertes Gleichgewicht ein.

Wie sich eine *Temperaturänderung* auf die Löslichkeit einer Substanz auswirkt, hängt davon ab, ob beim Herstellen einer Lösung Energie freigesetzt oder aufgenommen wird. In welcher Weise sich die Temperaturänderung auswirkt, lässt sich mit Hilfe des Prinzips des kleinsten Zwanges voraussagen, das 1884 von Henri Le Chatelier vorgestellt wurde. Nach dem **Prinzip des kleinsten Zwanges** weicht ein im Gleichgewicht befindliches System einem Zwang aus, und es stellt sich ein neues Gleichgewicht ein.

Nehmen wir an, wir haben eine gesättigte Lösung, die sich im Gleichgewicht mit ungelöstem Bodenkörper befindet, und zur Herstellung der Lösung sei die Zufuhr von Energie notwendig. Eine Erhöhung der Temperatur stellt einen Zwang dar, und nach dem Prinzip von Le Chatelier weicht das System aus, indem ein Vorgang mit Wärmeaufnahme abläuft. Da in unserem Beispiel der Auflösungsvorgang endotherm ist, wird Wärme aufgenommen, wenn ein Teil des Bodenkörpers in Lösung geht: Die Temperaturerhöhung bewirkt eine Vergrößerung der Löslichkeit. Bei Temperaturerniedrigung weicht das System aus, indem ein Vorgang mit Energieabgabe verläuft: Gelöster Stoff scheidet sich aus. Die Temperaturerniedrigung bewirkt in unserem Beispiel eine Verringerung der Löslichkeit. Bei *endothermen Lösungsvorgängen nimmt die Löslichkeit mit steigender Temperatur zu*. Die meisten Feststoffe verhalten sich so.

Bei Substanzen, die unter Wärmeabgabe in Lösung gehen, ist die Situation genau umgekehrt. Nach dem Prinzip des kleinsten Zwanges *nimmt die Löslichkeit bei exothermen Lösungsvorgängen mit steigender Temperatur ab*. Einige wenige Ionenverbindungen verhalten sich so, zum Beispiel Lithiumcarbonat (Li_2CO_3) und Natriumsulfat (Na_2SO_4). Da Gase in der Regel exotherm in Lösung gehen, sinkt die Löslichkeit von Gasen bei Temperaturerhöhung.

Beim *Ausüben von Druck* weicht das System nach dem Prinzip des kleinsten Zwanges aus, indem ein Vorgang abläuft, bei dem sich das Volumen verringert. Bei Lösungsvorgängen zwischen festen und flüssigen Substanzen treten kaum Volumenänderungen auf und dementsprechend hat eine Druckänderung nur geringen Einfluss auf deren Löslichkeit. Anders ist es bei Gasen; bei Erhöhung des Druckes weicht das System aus, indem eine größere Gasmenge in Lösung geht. Nach dem 1803 von William Henry entdeckten Gesetz ist die Löslichkeit eines Gases bei gegebener Temperatur direkt proportional zum Partialdruck des Gases über der Lösung. Dieses **Henry-Dalton-Gesetz** wird nur von verdünnten Lösungen bei relativ niedrigen Drücken gut erfüllt. Gase mit sehr großen Löslichkeiten reagieren mit dem Lösungsmittel (Chlorwasserstoff, HCl,

Henry-Dalton-Gesetz:
Ein Gas löst sich in einem Lösungsmittel mit einer Konzentration c, die dem Partialdruck p des Gases proportional ist:
$c = K \cdot p$ mit K = Konstante

reagiert z. B. mit Wasser unter Bildung von Salzsäure); für sie gilt das Henry-Dalton-Gesetz nicht.

Tiefseetaucher sind bei großen Tiefen einem hohen Druck ausgesetzt. Dadurch erhöht sich die Löslichkeit der Luft im Blut. In 40 m Tiefe sind die Partialdrücke und die Löslichkeiten verfünffacht. Mit Pressluft zum Atmen führt das zu einer Stickstoffnarkose (Tiefenrausch). Unterhalb von 50 m kommt eine Sauerstoffvergiftung hinzu. Wird durch ein zu schnelles Auftauchen der Druck zu schnell verringert, so kommt es zur Bildung von Blasen der nun nicht mehr löslichen Luft. Luftblasen im Blut können tödlich sein (Gasembolie). Zum Tauchen in größeren Tiefen benutzt man zum Atmen Gasgemische aus Sauerstoff, Stickstoff und Helium verschiedener Zusammensetzungen, je nach Tauchtiefe. Helium ist in Körperflüssigkeiten wesentlich weniger löslich als Stickstoff.

14.6 Konzentration von Lösungen

Der Anteil eines Stoffes in einer Lösung kann auf verschiedene Arten ausgedrückt werden:

- Der **Massenanteil** $w(X)$ eines gelösten Stoffes X ist der Massenanteil dieses Stoffes bezogen auf die *Gesamtmasse der Lösung* (nicht auf die Masse des Lösungsmittels). Der mit 100 multiplizierte Wert des Massenanteils $w(X)$ gibt den Anteil in Massenprozent an. Eine wässrige Lösung mit einem Anteil von 10 % Natriumchlorid [$w(NaCl) = 0{,}10$] enthält 10 g NaCl und 90 g H_2O in 100 g Lösung. Prozentangaben sind immer als Massenprozent zu verstehen, wenn nichts anderes angegeben ist. Da gegen diese Regel gelegentlich verstoßen wird (z. B. Angabe in % ohne nähere Spezifizierung, obwohl Volumenanteile gemeint sind), ist die eindeutige Angabe in Centigramm pro Gramm oft zweckmäßiger; 1 cg/g = 1 %. Bei geringen Massenanteilen kann anstelle einer Prozentangabe die Angabe in Promille (mg/g) erfolgen. Die Bezeichnungen ppm (= parts per million = Mikrogramm pro Gramm) oder in ppb (= parts per billion = Nanogramm pro Gramm) sollen nicht mehr verwendet werden.
- Der **Stoffmengenanteil** (auch *Molenbruch* genannt) einer Komponente einer Lösung ist das Verhältnis der Stoffmenge der betreffenden Komponente zur gesamten Stoffmenge aller Stoffe in der Lösung (siehe Abschnitt 10.6, S. 160). In der nebenstehenden Definitionsgleichung ist $x(A)$ der Stoffmengenanteil von A und $n(A)$, $n(B)$ … sind die Stoffmengen (in Mol) von A, B, … Die Summe aller Stoffmengenanteile einer Lösung ergibt 1:

$$x(A) + x(B) + x(C) + \ldots = 1$$

Definition

Massenanteil (Massenbruch):

$$w(X) = \frac{m(X)}{m(\text{Lösung})}$$

Massenprozent = $w(X) \cdot 100\,\%$

Definition

Stoffmengenanteil:

$$x(A) = \frac{n(A)}{n(A) + n(B) + n(C) + \ldots}$$

Beispiel 14.1

Eine Lösung enthält 36,5 g HCl und 36,0 g H_2O. Wie groß sind die Stoffmengenanteile?

$$n(HCl) = \frac{m(HCl)}{M(HCl)} = \frac{36{,}5\ \text{g}}{36{,}5\ \text{g/mol}} = 1{,}00\ \text{mol}$$

$$n(H_2O) = \frac{m(H_2O)}{M(H_2O)} = \frac{36{,}0\ \text{g}}{18{,}0\ \text{g/mol}} = 2{,}00\ \text{mol}$$

$$x(HCl) = \frac{n(HCl)}{n(HCl) + n(H_2O)} = \frac{1{,}00\ \text{mol}}{(1{,}00 + 2{,}00)\ \text{mol}} = 0{,}333$$

$$x(H_2O) = \frac{n(H_2O)}{n(HCl) + n(H_2O)} = \frac{2{,}00\ \text{mol}}{(1{,}00 + 2{,}00)\ \text{mol}} = 0{,}667$$

Definition

Stoffmengenkonzentration:

$$c(\mathrm{X}) = \frac{n(\mathrm{X})}{V(\text{Lösung})}$$

n(X) = gelöste Stoffmenge des Stoffs X
V(Lösung) = Volumen der Lösung

Die Stoffmengenkonzentration wurde früher *Molarität* genannt. Konzentrationsangaben erfolgten in der Art 0,1-molar oder 0,1 M oder 0,1 m oder 0,1 M (für c = 0,1 mol/L). Diese Schreibweise und den Begriff Molarität findet man nach wie vor in vielen Büchern und Fachartikeln. Sie sind jedoch nach den SI-Normen ausdrücklich nicht zu verwenden. Auch nach den in den USA geltenden Normen soll *molarity* nicht verwendet werden. Gleiches gilt für die alten Bezeichnungen Normalität, 0,1-normal, 0,1 N. Eine weitere, nicht den Normen entsprechende, aber in Formeln noch häufig anzutreffende Schreibweise sind eckige Klammern für Stoffmengenkonzentrationen, [X] anstelle von c(X).
Weitere Details zu den Maßbezeichnungen und -einheiten:
www.nist.gov/cuu/pdf/sp811.pdf

deutsch	**englisch**
Molmasse	molar mass
Massenanteil	mass fraction
Stoffmenge	amount of substance
Stoffmengenanteil	amount-of-substance fraction
Stoffmengenkonzentration	amount-of-substance concentration (kurz: amount concentration)
Volumenanteil	volume fraction

Definition

Molalität: $b = \dfrac{\text{mol gelöster Stoff}}{\text{kg Lösungsmittel}}$

- Die **Stoffmengenkonzentration** (molare Konzentration) gibt die Stoffmenge des gelösten Stoffes pro Volumen *Lösung* (nicht Lösungsmittel) an. In der Regel erfolgt die Angabe in Mol pro Liter. Die Stoffmengenkonzentration wurde bereits im Abschnitt 4.4 (S. 54) und in den Beispielen 4.8 und 4.9 vorgestellt (S. 55, 56).
Wortverbindungen mit *-konzentration* beziehen sich immer auf das *Volumen* der Lösung. Wenn das Wort Konzentration allein verwendet wird, ist Stoffmengenkonzentration gemeint.

Beispiel 14.2

Wie viel Gramm konzentrierte Salpetersäure werden benötigt, um 250 mL einer Lösung mit einer Stoffmengenkonzentration $c(HNO_3)$ = 2,00 mol/L herzustellen? Welches Volumen der konzentrierten Salpetersäure ist zu nehmen? Die konzentrierte Säure enthält 70,0 % HNO_3 und hat eine Dichte von 1,42 g/mL.

Konzentration: $c(HNO_3) = 2{,}00$ mol/L

Molmasse: $M(HNO_3) = 63{,}0$ g/mol

Benötigte Masse HNO_3 für 0,250 L Lösung:

$$m(HNO_3) = 0{,}250\ \text{L} \cdot c(HNO_3) \cdot M(HNO_3)$$
$$= 0{,}250\ \text{L} \cdot 2{,}00\ \text{mol/L} \cdot 63{,}0\ \text{g/mol} = 31{,}5\ \text{g}$$

Bei einem Gehalt von 70,0 % ist die benötigte Masse von konzentrierter Salpetersäure:

$$m(HNO_3,\ 70\,\%) = m(HNO_3) \cdot \frac{100\,\%}{70{,}0\,\%} = 45{,}0\ \text{g}$$

Das entspricht einem Volumen von

$$V(HNO_3,\ 70\,\%) = \frac{m(HNO_3,\ 70\,\%)}{\rho(HNO_3,\ 70\,\%)} = \frac{45{,}0\ \text{g}}{1{,}42\ \text{g/mL}} = 31{,}7\ \text{mL}$$

Ein Nachteil der auf das Volumen bezogenen Stoffmengenkonzentration ist ihre Temperaturabhängigkeit. Bei Temperaturerhöhung dehnt sich das Volumen einer Lösung in der Regel aus und die Stoffmengenkonzentration nimmt dementsprechend ab, obwohl sich an den vorhandenen Stoffmengen nichts ändert. Bei exakten Arbeiten muss eine Lösung bei einer genau spezifizierten Temperatur hergestellt und verwendet werden.
Manchmal kommt es auf die Konzentration einer bestimmten Komponente eines gelösten Stoffes an. Bei Lösungen von Säuren kommt es zum Beispiel darauf an, wie viel Mol H^+-Ionen die Lösung zur Verfügung stellen kann. Manche Säuren können mehrere Mol H^+-Ionen pro Mol Säure abgeben; ein Mol Schwefelsäure (H_2SO_4) kann zum Beispiel 2 Mol H^+ abgeben:

$$H_2SO_4 \rightarrow 2\,H^+ + SO_4^{2-}$$

Eine Lösung mit der *Äquivalentkonzentration* $c(H^+)$ = 1 mol/L benötigt deshalb nur eine Konzentration von $c(H_2SO_4)$ = 0,5 mol/L. Wir kommen hierauf im Abschnitt 15.8 (S. 244) zurück.

- Die **Molalität** b einer Lösung gibt die Stoffmenge eines gelösten Stoffes in Mol pro Kilogramm *Lösungsmittel* an (Beispiel 14.3). Eine Lösung von Harnstoff, $OC(NH_2)_2$, mit einer Molalität von b = 1,000 mol/kg wird aus 1,000 mol Harnstoff (60,06 g) und 1000 g Wasser hergestellt. Das Volumen der Lösung ist unerheblich und die Molalität ist unabhängig von der Temperatur. Lösungen von verschiedenen Stoffen mit b = 1,000 mol/kg im gleichen Lösungsmittel haben unterschiedliche Volumina, sie haben aber alle den gleichen Stoffmengenanteil (Beispiel 14.4).

Beispiel 14.3

Welche Molalität hat eine Lösung von 12,5 cg/g Glucose in Wasser?

M(Glucose) = 180,0 g/mol.

Die Lösung enthält 12,5 g Glucose und 87,5 g H_2O pro 100 g Lösung. Pro 1000 g H_2O sind das

$$m(\text{Glucose}) = \frac{12{,}5\ \text{g} \cdot 1000\ \text{g}}{87{,}5\ \text{g}} = 142{,}9\ \text{g}$$

das entspricht einer Stoffmenge von

$$n(\text{Glucose}) = \frac{142{,}9\ \text{g}}{180{,}0\ \text{g/mol}} = 0{,}794\ \text{mol}$$

Die Molalität ist somit b = 0,794 mol/kg

Beispiel 14.4

Wie groß sind die Stoffmengenanteile in einer wässrigen Lösung der Molalität 1,00 mol/kg?

$M(H_2O)$ = 18,0 g/mol

Ein Kilogramm H_2O enthält

$$n(H_2O) = \frac{1000\ \text{g}}{18{,}0\ \text{g/mol}} = 55{,}56\ \text{mol}$$

Mit einer Stoffmenge von n(X) = 1,00 mol des gelösten Stoffes ist dessen Stoffmengenanteil

$$x(\text{X}) = \frac{n(\text{X})}{n(\text{X}) + n(H_2O)} = \frac{1{,}00}{1{,}00 + 55{,}56} = 0{,}018$$

$$x(H_2O) = \frac{n(H_2O)}{n(\text{X}) + n(H_2O)} = \frac{55{,}56}{1{,}00 + 55{,}56} = 0{,}982$$

Diese Stoffmengenanteile gelten für wässrige Lösungen der Molalität 1,00 mol/kg von beliebigen Stoffen.

Molalitäten werden in erster Linie zur Angabe von Konzentrationen in nichtwässrigen Lösungen benutzt. Der Stoffmengenanteil einer beliebigen Lösung mit einer Molalität von 1 mol/kg in Tetrachlormethan (CCl_4) beträgt 0,133; der Wert weicht von demjenigen in Beispiel 14.4 ab, weil Tetrachlormethan eine andere Molmasse hat als Wasser. Die Molalität einer *sehr verdünnten wässrigen* Lösung entspricht ungefähr der Stoffmengenkonzentration, weil 1000 g einer solchen Lösung ungefähr ein Volumen von 1000 mL einnehmen.

- Drei weitere Konzentrationsmaße sind:
  - die **Massenkonzentration** β, mit der die Masse des gelösten Stoffes auf das Volumen der Lösung bezogen wird,
  - die **Volumenkonzentration** σ = Volumenanteil des gelösten Stoffes am Gesamtvolumen der Lösung
  - und der **Volumenanteil** φ.

Volumenkonzentration und Volumenanteil unterscheiden sich insofern, als die Summe der Einzelvolumina der Komponenten meistens nicht das Volumen der Lösung ergibt, d. h. beim Vermischen ändert sich das Volumen. Bei Gasen besteht in der Regel kein Unterschied zwischen σ und φ. Da bei Gasen Volumina leichter als Massen zu messen sind, werden Konzentrationen in Gasen häufig als Volumenanteile angegeben. Im Übrigen sind die genannten

Definition

Massenkonzentration:

$$\beta(\text{X}) = \frac{m(\text{X})}{V(\text{Lösung})}$$

Definition

Volumenkonzentration:

$$\sigma(\text{X}) = \frac{V(\text{X})}{V(\text{Lösung})}$$

Definition

Volumenanteil (Volumenbruch):

$$\varphi(\text{A}) = \frac{V(\text{A})}{V(\text{A}) + V(\text{B}) + V(\text{C}) + \ldots}$$

Maße weniger gebräuchlich und weniger zweckmäßig. Sie werden oft als 100-fache Werte in % angegeben, was zu Verwechslungen mit Angaben in Massenprozent führen kann. Verwechslungen lassen sich vermeiden, wenn die Angabe bei gleichem Zahlenwert in Centiliter pro Liter (cL/L) statt in % erfolgt.

14.7 Dampfdruck von Lösungen

Raoult-Gesetz:
Gesamtdampfdruck der Lösung:

$$p = p(A) + p(B) \quad (14.1)$$

Partialdrücke der Komponenten A und B:

$$p(A) = x(A) \cdot p^0(A)$$

$$p(B) = x(B) \cdot p^0(B) \quad (14.2)$$

$$p = x(A) \cdot p^0(A) + x(B) \cdot p^0(B) \quad (14.3)$$

Der Dampfdruck p einer Lösung aus zwei Komponenten A und B ergibt sich aus der Summe der Dampfdrücke $p(A)$ und $p(B)$ der Komponenten. Bei *idealen Lösungen* ergeben sich nach dem **Raoult-Gesetz** die Partialdrücke aus den Stoffmengenanteilen $x(A)$ bzw. $x(B)$ der Komponenten und den Dampfdrücken $p^0(A)$ und $p^0(B)$ der *reinen* Stoffe A und B bei der gleichen Temperatur.

Bei einer **idealen Lösung** sind die intermolekularen Kräfte zwischen den Molekülen von A und B im wesentlichen gleich denen zwischen Molekülen A und A sowie zwischen Molekülen B und B. Unter diesen Umständen ist die Tendenz eines A-Moleküls, aus der Flüssigkeit in den Gasraum zu entweichen, unabhängig davon, ob es von A- oder B-Molekülen umgeben ist. Der Partialdruck von A über der Lösung entspricht deshalb dem Dampfdruck von reinem A, multipliziert mit dem Faktor, der dem Anteil der A-Moleküle in der Lösung entspricht. Entsprechendes gilt für die Moleküle B.

Aus den Gleichungen (14.1) und (14.2) ergibt sich die Gleichung (14.3). Danach kann der Dampfdruck einer idealen Lösung aus den Dampfdrücken der reinen Komponenten und deren Stoffmengenanteilen berechnet werden. In Abb. 14.2 sind die Dampfdrücke der Komponenten A und B sowie der Gesamtdampfdruck p in Abhängigkeit ihrer Stoffmengenanteile aufgetragen.

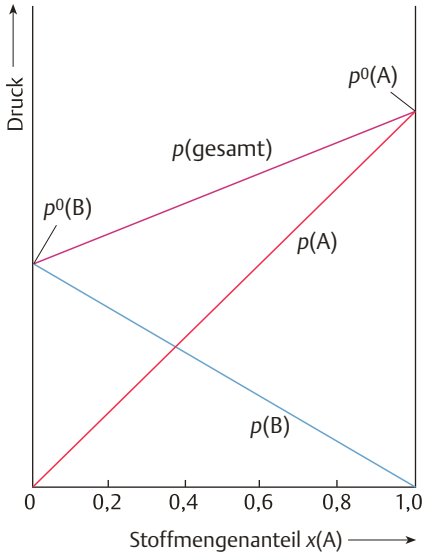


Abb. 14.2 Gesamtdampfdruck und Partialdampfdrücke für ideale Lösungen.

Beispiel 14.5

Heptan (C_7H_{16}) und Octan (C_8H_{18}) bilden ideale Lösungen miteinander. Bei 40 °C beträgt der Dampfdruck von reinem Heptan 12,3 kPa, der von Octan 4,15 kPa.

Welchen Dampfdruck hat eine Lösung aus 3,00 mol Heptan und 5,00 mol Octan bei 40 °C?

$$x(\text{Heptan}) = \frac{n(\text{Heptan})}{n(\text{Heptan}) + n(\text{Octan})} = \frac{3{,}00\ \text{mol}}{(3{,}00 + 5{,}00)\ \text{mol}} = 0{,}375$$

$$x(\text{Octan}) = 1 - x(\text{Heptan}) = 0{,}625$$

$$p = x(\text{Heptan}) \cdot p^0(\text{Heptan}) + x(\text{Octan}) \cdot p^0(\text{Octan})$$

$$= 0{,}375 \cdot 12{,}3\ \text{kPa} + 0{,}625 \cdot 4{,}15\ \text{kPa} = 7{,}21\ \text{kPa}$$

Die wenigsten Lösungen sind ideal. Meistens sind die intermolekularen Anziehungskräfte zwischen Molekülen A und A, A und B sowie B und B unterschiedlich. Daraus ergeben sich zwei Arten von Abweichungen vom Raoult-Gesetz:

- Positive Abweichungen. Die Partialdrücke von A und B und der Gesamtdampfdruck sind höher als nach dem Raoult-Gesetz berechnet (Abb. 14.3a). Diese Abweichung tritt dann auf, wenn die Anziehungskräfte zwischen Molekülen von A und B kleiner sind als die zwischen A-Molekülen untereinander und von B-Molekülen untereinander. Unter diesen Umständen können sowohl A- wie B-Moleküle leichter in den Gasraum entweichen, als nach Gleichung (14.3) vorausgesagt.
- Negative Abweichungen. Die Partialdrücke von A und B und der Gesamtdampfdruck sind kleiner als für eine ideale Lösung erwartet (Abb. 14.3b). Dieser Fall tritt auf, wenn A- und B-Moleküle sich stärker anziehen als die Moleküle der reinen Komponenten untereinander.

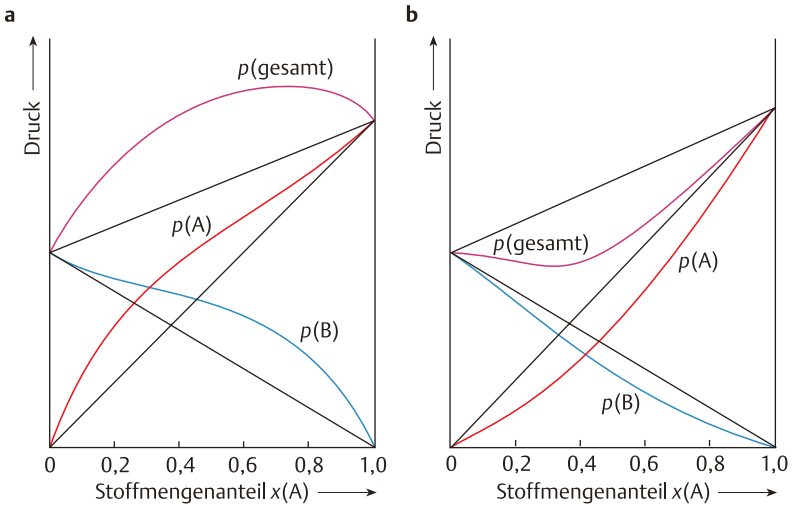


Abb. 14.3 Typischer Verlauf der Partial-Dampfdrücke und des Gesamtdampfdruckes.
a bei positiver Abweichung,
b bei negativer Abweichung vom Raoult-Gesetz
(schwarze Linien entsprechen dem Raoult-Gesetz).

Wir betrachten nun die Lösung eines nichtflüchtigen Stoffes B, d. h. $p^0(B) = 0$, in einem Lösungsmittel A. Der Dampfdruck der Lösung geht auf den Dampfdruck des Lösungsmittels alleine zurück. Solange es sich um eine verdünnte Lösung handelt, wird in der Regel das Raoult-Gesetz erfüllt. Gemäß Gleichung (14.4) hat die Lösung einen geringeren Dampfdruck als das reine Lösungsmittel A. Die Dampfdruckerniedrigung ist proportional zum Stoffmengenanteil $x(B)$ des nichtflüchtigen Stoffes B. Wenn die Lösung zum Beispiel ein Mol B und 99 Mol A enthält, ist der Dampfdruck um 1% erniedrigt; das Entweichen von Lösungsmittel-Molekülen in den Gasraum ist auf 99% vermindert, weil in der Lösung die Lösungsmittel-Moleküle nur noch einen Stoffmengenanteil von 99% haben.

Beispiel 14.6

Welchen Dampfdruck hat eine wässrige Lösung eines nichtflüchtigen Stoffes mit einer Molalität von 1,00 mol/kg bei 50 °C? Wasser hat bei 50 °C einen Dampfdruck von 12,4 kPa.

Der Stoffmengenanteil $x(H_2O)$ beträgt 0,982 (siehe Beispiel 14.4, S. 215). Der Dampfdruck p errechnet sich zu:

$$p = x(H_2O) \cdot p^0(H_2O) = 0{,}982 \cdot 12{,}4\ \text{kPa} = 12{,}2\ \text{kPa}$$

14.8 Gefrierpunkt und Siedepunkt von Lösungen

Die Dampfdruckerniedrigung der Lösungen nichtflüchtiger Stoffe wirkt sich auf deren Gefrierpunkt und Siedepunkt aus.

Beim Siedepunkt einer Flüssigkeit ist ihr Dampfdruck gleich groß wie der Atmosphärendruck. Da die Lösung eines nichtflüchtigen Stoffes einen niedrigeren Dampfdruck als das reine Lösungsmittel hat, muss sie einen höheren Siedepunkt haben; die Temperatur muss erhöht werden, bis der Dampfdruck den

Dampfdruck einer verdünnten Lösung eines nichtflüchtigen Stoffes B im Lösungsmittel A:

$$p = x(A) \cdot p^0(A) \qquad x(A) + x(B) = 1$$
$$p = (1 - x(B)) \cdot p^0(A)$$
$$= p^0(A) - x(B) \cdot p^0(A) \qquad (14.4)$$

Wert des Atmosphärendruckes erreicht. Die Siedepunktserhöhung ist proportional zur Konzentration der Lösung.

Die Erscheinung kann mit den Dampfdruckkurven in Abb. 14.4 veranschaulicht werden. Die Dampfdruckkurve der Lösung liegt unterhalb der Dampfdruckkurve des reinen Lösungsmittels. Der Abstand zwischen den Kurven ist proportional zur Konzentration der Lösung. Die Siedepunktserhöhung ΔT_S spiegelt die Versetzung der Dampfdruckkurve wider. Für ein gegebenes Lösungsmittel und einen gegebenen Stoffmengenanteil ist die Siedepunktserhöhung immer gleich groß, unabhängig vom gelösten Stoff.

Bei Aufgabenstellungen, die mit Siedepunktserhöhungen zu tun haben, werden üblicherweise Molalitäten und nicht Stoffmengenanteile angegeben. Bei einer Molalität von 1 mol/kg hat eine wässrige Lösung zum Beispiel einen um 0,512 °C höheren Siedepunkt als reines Wasser. In Tab. 14.1 sind die *molalen Siedepunktserhöhungen* E_S für einige Lösungsmittel aufgeführt.

Siedepunktserhöhung:

$$\Delta T_S = E_S \cdot b \qquad (14.5)$$

Eine Lösung mit einer Molalität b zeigt eine Siedepunktserhöhung ΔT_S, die dieser Molalität proportional ist. Genaugenommen ist Gleichung (14.5) nur eine Näherung. Statt der Molalität müsste eigentlich der Stoffmengenanteil angegeben werden. Bei verdünnten Lösungen ist die Molalität jedoch mit hinreichender Genauigkeit proportional zum Stoffmengenanteil und das Raoult-Gesetz ist ohnedies nur für verdünnte Lösungen gültig.

Gefrierpunktserniedrigung:

$$\Delta T_G = E_G \cdot b \qquad (14.6)$$

Beim Gefrierpunkt ist der Dampfdruck der flüssigen und der festen Phase gleich groß. In Abb. 14.4 schneiden sich die Dampfdruckkurven des flüssigen und des festen Lösungsmittels bei seinem Gefrierpunkt. Bei dieser Temperatur hat die Lösung jedoch einen niedrigeren Dampfdruck, ihre Dampfdruckkurve schneidet die Dampfdruckkurve des festen Lösungsmittels bei einer niedrigeren Temperatur. Der Gefrierpunkt der Lösung ist demnach niedriger als derjenige des reinen Lösungsmittels. Wie bei der Siedepunktserhöhung ist auch die Gefrierpunktserniedrigung ΔT_G gemäß Gleichung (14.6) proportional zur Molalität. Werte für die *molale Gefrierpunktserniedrigung* E_G einiger Lösungsmittel sind in Tab. 14.2 aufgeführt. Gleichung (14.6) gilt nur, wenn der gelöste Stoff und das Lösungsmittel keine festen Lösungen miteinander bilden, d. h. wenn beim Gefrieren der Lösung das reine, feste Lösungsmittel kristallisiert und der gelöste Stoff in dem noch nicht gefrorenen Teil des Lösungsmittels gelöst bleibt.

Tab. 14.1 Molale Siedepunktserhöhung E_S für einige Lösungsmittel.

Lösungsmittel	Siedepunkt /°C	E_S /(°C · kg · mol^{-1})
Essigsäure	118,1	+3,07
Benzol	80,1	+2,53
Tetrachlormethan	76,8	+5,02
Trichlormethan	61,2	+3,63
Ethanol	78,3	+1,22
Wasser	100,0	+0,512

Tab. 14.2 Molale Gefrierpunktserniedrigung E_G für einige Lösungsmittel.

Lösungsmittel	Gefrierpunkt /°C	E_G /(°C · kg · mol^{-1})
Essigsäure	16,6	–3,90
Benzol	5,5	–5,12
Campher	179	–39,7
Tetrachlormethan	–22,8	–29,8
Trichlormethan	–63,5	–4,68
Ethanol	–114,6	–1,99
Naphthalin	80,2	–6,80
Wasser	0,0	–1,86

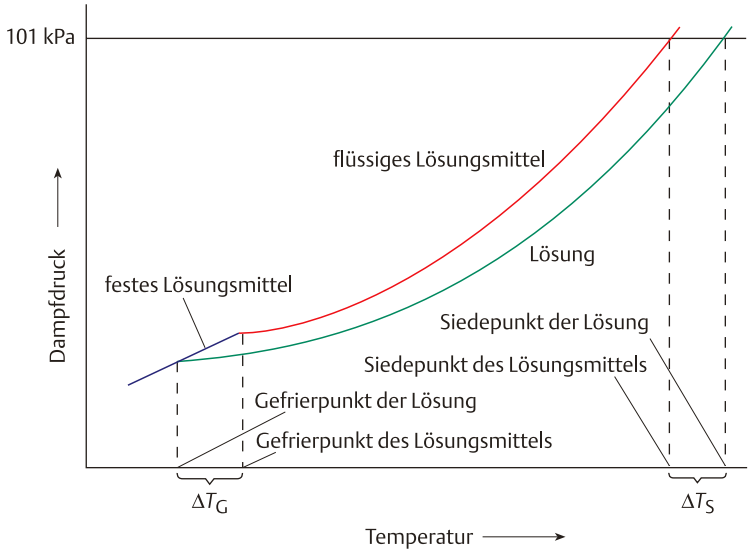


Abb. 14.4 Dampfdruckkurve für ein reines Lösungsmittel und für die Lösung eines nichtflüchtigen Stoffes unter einem konstanten Außendruck von 101 kPa (Bedingungen in einem offenen Gefäß; nicht maßstabsgetreu).

Beispiel 14.7

Welchen Gefrierpunkt und Siedepunkt hat eine Lösung von 2,40 g Biphenyl ($C_{12}H_{10}$) in 75,0 g Benzol (C_6H_6)?

$$n(C_{12}H_{10}) = \frac{m(C_{12}H_{10})}{M(C_{12}H_{10})} = \frac{2{,}40\ \text{g}}{154\ \text{g/mol}} = 0{,}0156\ \text{mol}$$

$$b(C_{12}H_{10}) = \frac{n(C_{12}H_{10})}{m(C_6H_6)} = \frac{0{,}0156\text{mol}}{0{,}0750\ \text{kg}} = 0{,}208\ \text{mol/kg}$$

$$\Delta T_G = E_G \cdot b(C_{12}H_{10}) = -5{,}12\ °\text{C} \cdot \text{kg/mol} \cdot 0{,}208\ \text{mol/kg} = -1{,}06\ °\text{C}$$

$$\Delta T_S = E_S \cdot b(C_{12}H_{10}) = 2{,}53\ °\text{C} \cdot \text{kg/mol} \cdot 0{,}208\ \text{mol/kg} = 0{,}526\ °\text{C}$$

Der Gefrierpunkt ergibt sich aus dem Gefrierpunkt des reinen Benzols (Tab. 14.2) plus ΔT_G:

$$\text{Smp.(Lösung)} = \text{Smp.}(C_6H_6) + \Delta T_G = 5{,}5 - 1{,}06\ °\text{C} = 4{,}4\ °\text{C}$$

Analog gilt für den Siedepunkt:

$$\text{Sdp.(Lösung)} = \text{Sdp.}(C_6H_6) + \Delta T_S = 80{,}1 + 0{,}5\ °\text{C} = 80{,}6\ °\text{C}$$

Die Siedepunktserhöhung und vor allem die Gefrierpunktserniedrigung können zur experimentellen Bestimmung von Molmassen herangezogen werden. Man nennt diese Methoden der Molmassenbestimmung *Ebullioskopie* bzw. *Kryoskopie*.

Beispiel 14.8

Die Lösung von 300 mg einer unbekannten, nichtflüchtigen Substanz in 30,0 g Tetrachlormethan (CCl_4) hat einen Siedepunkt, der 0,392 °C höher ist als der von reinem Tetrachlormethan. Welche Molmasse hat die Substanz?

$$b = \frac{\Delta T_S}{E_S} = \frac{0{,}392\ °\text{C}}{5{,}02\ °\text{C} \cdot \text{kg/mol}} = 0{,}0781\ \text{mol/kg}$$

Auf 30,0 g Lösungsmittel kommen 0,300 g gelöste Substanz, auf 1,000 kg Lösungsmittel sind es dann

$$m = \frac{1000\ \text{g/kg} \cdot 0{,}300\ \text{g}}{30{,}0\ \text{g}} = 10{,}0\ \text{g/kg}$$

Die gesuchte Molmasse ist

$$M = \frac{m}{b} = \frac{10{,}0\ \text{g/kg}}{0{,}0781\ \text{mol/kg}} = 128\ \text{g/mol}$$

14.9 Osmose

Eine weitere Eigenschaft von Lösungen, die im Wesentlichen von der Konzentration des gelösten Stoffes und weniger von der Art der gelösten Teilchen abhängt, ist die Osmose.

Eine poröse Membran, durch deren Poren bestimmte (kleinere) Moleküle und Ionen hindurchtreten können, bestimmte andere (größere) jedoch nicht, wird **semipermeable Membran** genannt. In Abb. 14.5 ist eine Versuchsanordnung gezeigt, bei der sich eine für Wasser-Moleküle durchlässige, aber für Zucker-Moleküle undurchlässige Membran zwischen Wasser und einer wässrigen Zucker-Lösung befindet. Zu Beginn des Versuchs wurden beide Arme des U-Rohrs gleich hoch gefüllt. Wasser-Moleküle durchqueren die Membran in

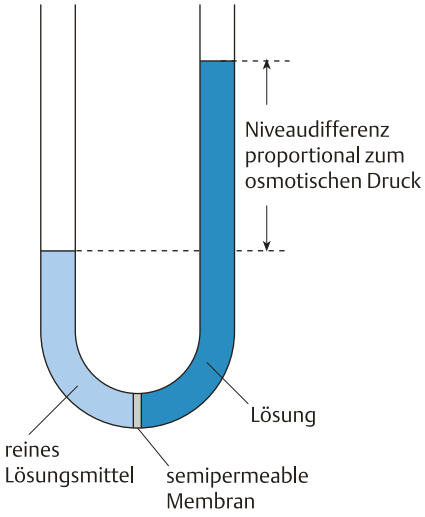


Abb. 14.5 Osmose.

Abb. 14.6 Meerwasserentsalzungsanlage nach dem Prinzip der Umkehrosmose. Die Membranen befinden sich in den langen, weißen Röhren. Die Elektromotoren treiben die Pumpen zur Druckerzeugung an. Der Stromverbrauch beträgt 2,5 kWh pro m^3 Reinwasser. Mit einer Anlage dieser Größe können 18 m^3 Trinkwasser pro Stunde gewonnen werden. Quelle: Osmo Asia Pacific, Bangkok, Thailand.

beiden Richtungen, nicht jedoch Zucker-Moleküle. Auf der linken Seite (im reinen Wasser) befinden sich mehr Wasser-Moleküle pro Volumeneinheit als auf der rechten Seite. Die Zahl der Wasser-Moleküle, die die Membran von links nach rechts passieren, ist deshalb größer als in umgekehrter Richtung. Als Folge davon steigt die Flüssigkeitsmenge im rechten Arm des U-Rohrs, und die Lösung darin verdünnt sich. Diese Erscheinung wird Osmose genannt.

Der Anstieg des Flüssigkeitsspiegels im rechten Arm des U-Rohres hat einen Anstieg des hydrostatischen Druckes in diesem Arm zur Folge. Der erhöhte Druck erhöht die Tendenz der Wasser-Moleküle, durch die Membran von der rechten in die linke Rohrhälfte zu fließen. Wenn die Druckdifferenz zwischen den beiden Rohrhälften einen Wert erreicht hat, bei dem der Wasserfluss durch die Membran in beiden Richtungen gleich groß ist, herrscht Gleichgewicht. Die Druckdifferenz, die sich aus der Höhendifferenz der Flüssigkeitsspiegel links und rechts ergibt, ist der **osmotische Druck**.

Übt man auf die Lösung im rechten Arm einen Druck aus, der höher als der osmotische Druck ist, so wird ein Wasserfluss aus der Lösung in das reine Wasser erzwungen. Dieses Verfahren ist die **Umkehrosmose**. Sie wird zum Beispiel zum Konzentrieren von Fruchtsäften eingesetzt, vor allem aber zur Wasseraufbereitung und zur Gewinnung von Trinkwasser aus Salzwasser (Abb. 14.6). Dafür werden semipermeable Membranen benötigt, die für Wasser-Moleküle durchlässig sind, aber nicht für hydratisierte Ionen. Dies ist der Fall, wenn der Durchmesser der Poren kleiner als 5 Nanometer ist. *Nanofilter*, mit Porendurchmessern von 10 – 100 nm, halten die stärker hydratisierten, zweifach geladenen Ionen zurück, aber nicht einfach geladene Ionen; sie eignen sich zur Wasserenthärtung (siehe Tab. 1.3, S. 27).

Die Moleküle des gelösten Stoffes in einer Lösung verhalten sich, wenn man sie für sich alleine betrachtet, ähnlich wie die Moleküle eines Gases in einem geschlossenen Gefäß: sie sind ständig regellos in Bewegung, sie sind relativ weit voneinander entfernt, und sie sind in einem definierten Volumen eingeschlossen. Wie 1887 von Jacobus van't Hoff entdeckt wurde, gilt für Lösungen die Zustandsgleichung (14.7), die der Zustandsgleichung für ideale Gase völlig entspricht. Dabei ist π der osmotische Druck, V das Volumen der Lösung, n die Stoffmenge des gelösten Stoffs, R = 8,3145 J/(mol · K) die ideale Gaskonstante und T die absolute Temperatur. Da die Stoffmengenkonzentration $c = n/V$ ist, kann die Gleichung in der Form (14.8) angegeben werden, aus der die Proportionalität zwischen osmotischem Druck und Stoffmengenkonzentration ersichtlich ist. Wie man Molmassen durch Messung des osmotischen Drucks bestimmen kann, wird in Beispiel 14.10 erläutert.

Osmotischer Druck:

$$\pi \cdot V = n \cdot R \cdot T \qquad (14.7)$$

$$\pi = c \cdot R \cdot T \qquad (14.8)$$

Beispiel 14.9

Welchen osmotischen Druck hat Blut bei 37 °C? Blut verhält sich wie die Lösung einer Molekülverbindung mit c = 0,296 mol/L.

$$\pi = c \cdot R \cdot T = 0{,}296\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 8{,}31\ \text{kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}\text{K}^{-1} \cdot 310\ \text{K}$$
$$= 763\ \text{kPa}$$

Beispiel 14.10

Die wässrige Lösung von 30,0 g eines Proteins in 1,00 L hat bei 25 °C einen osmotischen Druck von 1,69 kPa. Welche Molmasse hat das Protein?

$$n = \frac{\pi \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1{,}69\ \text{kPa} \cdot 1{,}00\ \text{L}}{8{,}31\ \text{kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}\ \text{K}^{-1} \cdot 298\ \text{K}} = 6{,}82 \cdot 10^{-4}\ \text{mol}$$

•••

$$M(\text{Protein}) = \frac{m(\text{Protein})}{n(\text{Protein})} = \frac{30{,}0\ \text{g}}{6{,}82 \cdot 10^{-4}\ \text{mol}} = 4{,}40 \cdot 10^{4}\ \text{g/mol}$$

Wegen der hohen Molmassen von Proteinen sind die Stoffmengenkonzentrationen von Proteinen klein. Für die genannte Lösung mit $c = 6{,}82 \cdot 10^{-4}$ mol/L erwartet man folgende Effekte:

Dampfdruckerniedrigung	0,039 Pa
Siedepunktserhöhung	0,00035 °C
Gefrierpunktserniedrigung	–0,00127 °C
Osmotischer Druck	1,69 kPa

Von diesen sind die ersten drei zu klein, um genau gemessen werden zu können. Der osmotische Druck bewirkt dagegen in der Versuchsanordnung von Abb. 14.5 einen Höhenunterschied der Flüssigkeitsspiegel von 17,2 cm, der leicht gemessen werden kann. (Eine Wassersäule mit 1 cm^2 Grundfläche und 10 m Höhe hat eine Masse von 1 kg und ein Gewicht von 9,81 N; sie übt auf ihre Unterlage einen Druck von 9,81 N/cm^2 = 98,1 kPa aus. Ein Druck von 1,69 kPa wird von einer Wassersäule von (1,69 kPa · 1000 cm)/(98,1 kPa) = 17,2 cm ausgeübt).

Die Osmose spielt eine wichtige Rolle bei physiologischen Prozessen in Pflanzen und Tieren. Der Stoffdurchgang durch die semipermeablen Zellwände und die Funktion der Nieren sind Beispiele. Weil die Zellen einer Pflanze durch den osmotischen Druck „aufgeblasen" sind, steht eine Pflanze aufrecht, obwohl das Gewebematerial nicht steif ist. Rote Blutkörperchen sind Zellen mit semipermeablen Wänden. Wenn sie in reines Wasser gebracht werden, kommt es zu einem Wasserfluss in das Innere der Zelle; der Druck in der Zelle steigt, bis sie platzt. In einer konzentrierten Zucker-Lösung kommt es umgekehrt zu einem Wasserfluss aus der Zelle, die Zelle schrumpft (Abb. 14.7). Diese Effekte müssen bei Injektionen und bei intravenöser Ernährung vermieden werden; die zugeführten Lösungen müssen **isotonisch** mit dem Blut sein, d. h. sie müssen den gleichen osmotischen Druck haben. Eine *physiologische Kochsalz-Lösung* ist isotonisch zum Blut; sie enthält 0,95 g NaCl in 100 g H_2O. Eine Lösung, deren osmotischer Druck kleiner oder größer ist, heißt **hypotonisch** bzw. **hypertonisch**.

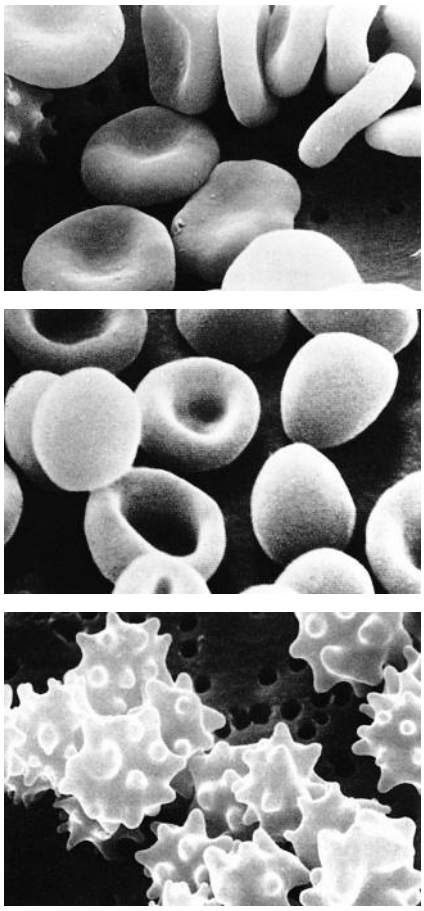


Abb. 14.7 Rote Blutkörperchen. Oben: normales Aussehen in einer isotonischen Lösung. **Mitte:** in reinem Wasser blähen sich die Zellen auf und platzen schließlich. **Unten:** in einer konzentrierten Zucker-Lösung schrumpfen die Zellen. (Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen, © Sheetz et al., 1976. Originally published in The Journal of Cell Biology. 70: 193 – 203.)

14.10 Destillation

Eine Lösung eines nichtflüchtigen Stoffes kann durch eine **einfache Destillation** in ihre Komponenten getrennt werden. Man muss nur das flüchtige Lösungsmittel absieden lassen. Der nichtflüchtige Stoff bleibt als Rückstand zurück, das Lösungsmittel kann durch Kondensieren des Dampfes gesammelt werden.

Eine Lösung aus zwei flüchtigen Komponenten, die dem Raoult-Gesetz gehorchen (Abb. 14.2, S. 216), kann durch **fraktionierte Destillation** getrennt werden. Nach dem Raoult-Gesetz trägt jede Komponente zum Dampfdruck der Lösung nach Maßgabe ihres Stoffmengenanteils mal dem Dampfdruck der reinen Komponente bei. Nehmen wir als Beispiel eine Lösung mit den Stoffmengenanteilen $x(A) = 0{,}75$ und $x(B) = 0{,}25$; der Dampfdruck von reinem A sei $p^0(A) = 120$ kPa, der von reinem B sei $p^0(B) = 45{,}2$ kPa bei einer gegebenen Temperatur. Dann ist der Gesamtdampfdruck der Lösung bei dieser Temperatur 101,3 kPa, d. h. die Temperatur entspricht dem normalen Siedepunkt der Lösung. Die Partialdrücke der Komponenten A und B betragen 90 bzw. 11,3 kPa. Die Zusammensetzung des *Dampfes* entspricht den Partialdrücken, der Stoffmengenanteil von A beträgt 0,89, der von B 0,11. Gegenüber der Lösung mit $x(A) = 0{,}75$ ist der Anteil im Dampf auf $x(A, \text{Dampf}) = 0{,}89$ erhöht. Über

$$\begin{aligned} p &= x(A) \cdot p^0(A) + x(B) \cdot p^0(B) \\ &= 0{,}75 \cdot 120\ \text{kPa} + 0{,}25 \cdot 45{,}2\ \text{kPa} \\ &= 90{,}0 + 11{,}3\ \text{kPa} \\ &= 101{,}3\ \text{kPa} \end{aligned}$$

$$x(\text{A, Dampf}) = \frac{90{,}0\ \text{kPa}}{101{,}3\ \text{kPa}} = 0{,}89$$

$$x(\text{B, Dampf}) = \frac{11{,}3\ \text{kPa}}{101{,}3\ \text{kPa}} = 0{,}11$$

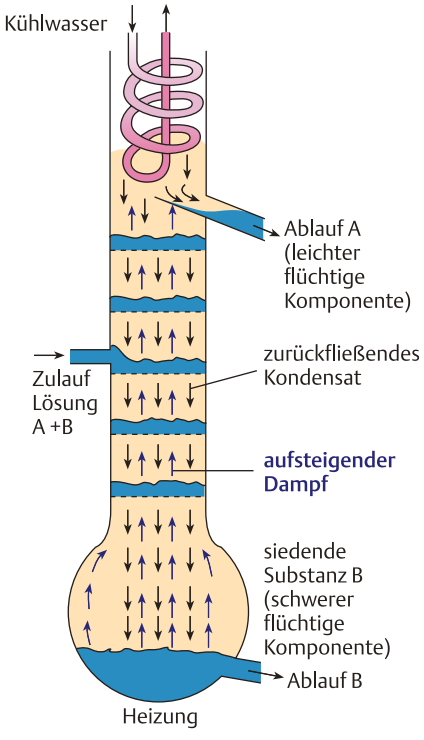


Abb. 14.8 Siebbodenkolonne zur fraktionierten Destillation.

idealen Lösungen ist im Dampf immer die flüchtigere Komponente angereichert (in unserem Beispiel A, das den höheren Dampfdruck hat).

Bei der Destillation der Lösung aus A und B wird ein Dampf und aus diesem ein Kondensat erhalten, in dem A angereichert ist. In der zurückgebliebenen, nicht verdampften Flüssigkeit hat sich der Anteil von B angereichert. Sowohl diese Flüssigkeit wie auch das Kondensat können durch weitere Destillationsschritte weiter getrennt werden. Durch ausreichend viele Wiederholungen dieses Vorgangs können die beiden Komponenten schließlich fast rein erhalten werden.

Die praktische Durchführung dieser **fraktionierten Destillation** oder **Rektifikation** erfolgt mit einer Fraktionier- oder Rektifikationskolonne. In ihr sind zahlreiche Böden vorhanden, zum Beispiel Siebböden wie in Abb. 14.8.

Auf jedem Boden befindet sich Flüssigkeit, die durch aufsteigenden Dampf am Sieden gehalten wird. Über jedem Boden ist der Dampf mit A angereichert gegenüber der Flüssigkeitszusammensetzung auf dem Boden. Der Dampf kondensiert in der Flüssigkeit des nächsthöheren Bodens, die deshalb auch an A angereichert ist. Damit auf jedem Boden stets ausreichend Flüssigkeit vorhanden ist, muss ein Teil der Flüssigkeit ständig zurückfließen; ohne diesen Rücklauf erfolgt keine Trennung. Insgesamt stellt sich ein Gleichgewicht zwischen aufsteigendem Dampf und Rücklauf ein, wobei die Zusammensetzung von Boden zu Boden anders ist; je höher der Boden, desto größer ist der Anteil der flüchtigeren Komponente und desto niedriger ist die Siedetemperatur. Je näher die Siedepunkte der zu trennenden Komponenten beieinander liegen, desto mehr Böden werden zur Trennung benötigt. Für die tatsächliche Konstruktion der Kolonne gibt es zahlreiche Varianten.

Bei Systemen, die das Raoult-Gesetz nicht erfüllen, ist die Situation etwas anders. Eine positive Abweichung des Dampfdrucks (Abb. 14.3a, S. 217) kann zu einem Maximum in der Dampfdruckkurve führen. An der Stelle des Maximums, die einer definierten Zusammensetzung der Lösung entspricht, hat die Lösung einen höheren Dampfdruck als jede der reinen Komponenten. Eine solche Lösung bildet ein **azeotropes Gemisch** mit einem Siedepunktsminimum; sie siedet bei niedrigerer Temperatur als jede der reinen Komponenten. Ethanol bildet mit Wasser ein azeotropes Gemisch, das 4,0 % Wasser enthält und bei 78,17 °C siedet; reines Ethanol siedet bei 78,3 °C.

Systeme mit negativer Abweichung vom Raoult-Gesetz (Abb. 14.3b) können ein Minimum in der Dampfdruckkurve aufweisen. Eine Lösung dieser Art ist ein azeotropes Gemisch mit Siedepunktsmaximum. Chlorwasserstoff und Wasser bilden ein azeotropes Gemisch mit 20,22 % HCl und einem Siedpunkt von 108,6 °C; reines HCl siedet bei –80 °C.

Bei azeotropen Gemischen hat der Dampf die gleiche Zusammensetzung wie die Flüssigkeit. Sie destillieren wie reine Substanzen ohne Änderung der Zusam-

Abb. 14.9 Destillationskolonnen in der TOTAL Raffinerie Mitteldeutschland in Leuna.

mensetzung. Durch fraktionierte Destillation einer Lösung, deren Komponenten ein azeotropes Gemisch bilden, kann man eine der Komponenten rein erhalten, aber nicht die andere; an ihrer Stelle wird das azeotrope Gemisch erhalten.

14.11 Elektrolyt-Lösungen

Wenn eine wässrige Lösung Ionen enthält, leitet sie den elektrischen Strom. Reines Wasser enthält in geringem Maß Ionen und ist ein sehr schlechter Leiter; die wenigen Ionen stammen aus dem Gleichgewicht

$$2\,H_2O \rightleftarrows H_3O^+(aq) + OH^-(aq)$$

Ein **Elektrolyt** ist ein Stoff, dessen wässrige Lösung den elektrischen Strom besser leitet als reines Wasser. Ein Elektrolyt liegt in der wässrigen Lösung teilweise oder vollständig in Form von Ionen vor. Verbindungen, die nur in Form von Molekülen in Lösung gehen, erhöhen die elektrische Leitfähigkeit nicht, sie sind **Nichtelektrolyte**; Zucker ist ein Beispiel. Elektrolyte können in zwei Gruppen eingeteilt werden:

- Starke Elektrolyte liegen in wässriger Lösung praktisch vollständig in Form von Ionen vor.
- Schwache Elektrolyte bestehen aus polaren Molekülen, die in der wässrigen Lösung teilweise in Ionen gespalten werden; sie sind teilweise *dissoziiert* oder *ionisiert*. Bei gleicher Stoffmengenkonzentration leitet die Lösung eines schwachen Elektrolyten den elektrischen Strom schlechter als die eines starken Elektrolyten.

Gesellschaft Deutscher Chemiker

Svante Arrhenius
* 1859 Vik/Schweden
† 1927 Stockholm

Die Siedepunktserhöhung und die Gefrierpunktserniedrigung einer verdünnten Elektrolyt-Lösung weicht von der eines Nichtelektrolyten der gleichen Konzentration ab. 1 mol Natriumchlorid besteht aus 2 mol Ionen (1 mol Na^+- und 1 mol Cl^--Ionen). Da die Siedepunktserhöhung und die Gefrierpunktserniedrigung von der Zahl der gelösten Teilchen und nicht von ihrer Art abhängt, kann man für eine Natriumchlorid-Lösung einen doppelt so großen Effekt erwarten wie für eine Lösung eines Nichtelektrolyten der gleichen Stoffmengenkonzentration. Für eine Lösung von Kaliumsulfat (das 3 mol Ionen pro mol K_2SO_4 enthält) kann man einen verdreifachten Effekt erwarten.

Die beobachteten Gefrierpunktserniedrigungen (Tab. 14.3) entsprechen etwa den Erwartungen. Die Übereinstimmung ist am besten bei sehr verdünnten Lösungen. Aus solchen Daten und aus Leitfähigkeitsmessungen entwickelte Svante Arrhenius die „chemische Theorie der Elektrolyte".

Tab. 14.3 Beobachtete Gefrierpunktserniedrigungen in °C für einige wässrige Lösungen im Vergleich zu berechneten Erwartungswerten.

gelöster Stoff	molale Konzentration b/(mol · kg^{-1})					
	0,001		0,01		0,1	
	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.
Rohrzucker (Nichtelektrolyt)	0,00186	0,00186	0,0186	0,0186	0,186	0,188
NaCl (2 mol Ionen pro Formeleinheit)	0,00372	0,00366	0,0372	0,0360	0,372	0,348
K_2SO_4 (3 mol Ionen pro Formeleinheit)	0,00558	0,00528	0,0558	0,0501	0,558	0,432
$K_3[Fe(CN)_6]$ (4 mol Ionen pro Formeleinheit)	0,00744	0,00710	0,0744	0,0626	0,744	0,530

Tab. 14.4 Van't Hoff-Faktor *i* für Lösungen einiger starker Elektrolyte (aus Gefrierpunktserniedrigungen).

Elektrolyt	Erwartungswert	Molalität /(mol · kg^{-1})		
		0,001	0,01	0,1
NaCl	2	1,97	1,94	1,87
$MgSO_4$	2	1,82	1,53	1,21
K_2SO_4	3	2,84	2,69	2,32
$K_3[Fe(CN)_6]$	4	3,82	3,36	2,85

Tab. 14.5 Van't Hoff-Faktoren *i* für verschiedene gelöste Stoffe.

gelöster Stoff	Teilchen in der Lösung	*i* für verdünnte Lösungen*	Beispiele
Nichtelektrolyt	Moleküle	$i = 1$	Rohrzucker, Harnstoff
starker Elektrolyt	Ionen	$i \approx N$	NaCl, KOH
schwacher Elektrolyt	Ionen und Moleküle	$1 < i < N$	CH_3CO_2H, NH_3, $HgCl_2$

* N = Molzahl Ionen pro Mol der Verbindung

14

van't Hoff-Faktor *i*:
Gefrierpunktserniedrigung:

$$i = \frac{\Delta T_G}{E_G \cdot b} \quad \text{oder}$$

$$\Delta T_G = i \cdot E_G \cdot b \qquad (14.9)$$

Siedepunktserhöhung:
$\Delta T_S = i \cdot E_S \cdot b$

Osmotischer Druck:
$\pi = i \cdot c \cdot R \cdot T$

Bildarchiv Preußischer Kulturbesitz

Jacobus Hendricus van't Hoff,
* 1852 Rotterdam
† 1911 Berlin

14.12 Interionische Wechselwirkungen in Lösungen

Für Eigenschaften, die nur von der Zahl der gelösten Teilchen abhängen (wie Gefrierpunkts- oder Dampfdruckerniedrigung), kann man den **van't Hoff-Faktor *i*** definieren. Er ist das Verhältnis des gemessenen Werts zu dem Wert, der für einen Nichtelektrolyten erwartet wird; siehe nebenstehende Gleichungen.

Wenn ein gelöster Stoff in Ionen dissoziiert, muss die molale Konzentration mit dem Faktor *i* korrigiert werden. Da ein Mol Natriumchlorid zwei Mol Ionen in der Lösung bildet, ist der theoretische Faktor *i* für eine Natriumchlorid-Lösung 2. Wie in Tab. 14.4 zu erkennen, weichen die gemessenen Werte für starke Elektrolyte von den theoretischen Werten ab, und die Abweichungen nehmen mit zunehmender Konzentration zu.

Wegen der gegenseitigen elektrostatischen Wechselwirkung können sich die Ionen in einer Elektrolyt-Lösung nicht unabhängig voneinander wie ungeladene Moleküle bewegen. Mit zunehmender Verdünnung der Lösung werden die Abstände zwischen den Ionen größer, ihre gegenseitige Beeinflussung nimmt ab, und der Wert *i* nähert sich dem Erwartungswert. Die interionischen Wechselwirkungen machen sich bei Lösungen von Magnesiumsulfat stärker bemerkbar als bei Natriumchlorid-Lösungen, obwohl in beiden Fällen 2 mol Ionen pro Mol der Verbindung vorliegen. Beim Magnesiumsulfat sind die Ionen doppelt geladen (Mg^{2+}, SO_4^{2-}), und die elektrostatischen Kräfte sind entsprechend größer. Bei schwachen Elektrolyten, die nur zu einem Bruchteil in Ionen dissoziieren, sind die *i*-Werte noch kleiner als der theoretische Maximalwert. Tab. 14.5 gibt eine Übersicht.

14.13 Kolloide Lösungen und Gele

Lösungen von großen Molekülen, mit Maßen von 1 bis 1000 Nanometer (ca. 10^2 bis 10^9 Atome) sowie Suspensionen und Emulsionen mit Teilchen dieser Größe nennt man **kolloide Lösungen** oder **Sole**. Da die Teilchen kleiner sind als die Wellenlängen von sichtbarem Licht, erscheint eine kolloide Lösung homogen. Allerdings wird das Licht relativ stark gestreut (*Tyndall-Effekt*). Suspensionen und Emulsionen mit Teilchengrößen über 1 Mikrometer sind trüb.

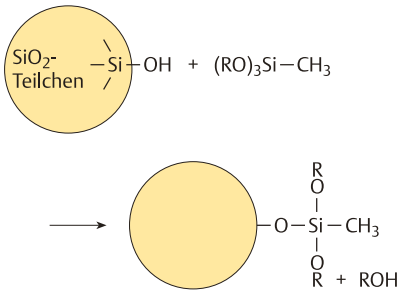
Ein *disperses System* besteht aus zwei (oder mehr) Phasen, von denen die *disperse Phase* im *Dispersionsmittel* fein verteilt ist. Kolloide Lösungen sind nur stabil, wenn die kolloid-dispersen Teilchen daran gehindert sind, sich zusammenzulagern und auszuflocken. Bei kolloiden Lösungen von Metallhydroxiden wie $Al(OH)_3$ oder $Fe(OH)_3$ sorgen angelagerte H^+-Ionen für eine positive

Ladung der Teilchen, die sich dadurch gegenseitig abstoßen. Bei kolloiden Lösungen von Sulfiden wie As_2S_3 sind dagegen OH^--Ionen angelagert und die Teilchen negativ geladen. In solchen Fällen kann man durch Zusatz der richtigen Menge von Gegenionen die Ladung der Teilchen kompensieren, so dass es am *isoelektrischen Punkt* zur Ausflockung kommt. Durch Zusatz von Säure zu einem As_2S_3-Sol kann man zum Beispiel die angelagerten OH^--Ionen neutralisieren und die Ausflockung erreichen.

Eine Umhüllung der Teilchen mit Wassermolekülen kann eine kolloide Lösung ebenfalls stabilisieren. Wird die Wassermenge in solch einem Sol verringert, kann es zu einem **Gel**, d. h. zu einer gallertartigen, wasserreichen Masse erstarren. Das Gel ist immer noch zweiphasig und erscheint wie ein Feststoff mit geringer mechanischer Stabilität. Durch Zusatz von Wasser kann es wieder verflüssigt werden.

Die disperse Phase kann auch stabilisiert werden, indem die Oberfläche der Teilchen chemisch modifiziert wird. Kieselgel, das aus SiO_2-Teilchen mit oberflächlichen OH-Gruppen besteht, altert zum Beispiel durch Abspaltung von Wasser und Bildung von Si—O—Si-Bindungen zwischen den Teilchen; es bildet sich irreversibel ein nicht mehr verflüssigbares Gel. Dies kann verhindert werden, indem organische Gruppen auf der Oberfläche gebunden werden.

Chemische Stabilisierung von Kieselgel:



R = organischer Rest

14.14 Tenside und Mizellen

Die Moleküle oder Ionen von **Tensiden** oder **grenzflächenaktiven Substanzen** bestehen aus einem langen, unpolaren und somit hydrophoben (wasserabstoßenden) Molekülrest und einer polaren, hydrophilen (wasseranziehenden) Endgruppe. Seifen sind typische Vertreter; sie haben einen hydrophoben Alkyl-Rest und eine Carboxylat-Endgruppe (S. 565).

Einige Tenside:

$H_3C—(CH_2)_{17}—CO_2^- Na^+$ (Seife)
$H_3C—(CH_2)_{11}—SO_3^- Na^+$
$H_3C—(CH_2)_{13}—NH_3^+ Cl^-$

An der Grenzfläche zwischen einem Öl und Wasser sammeln sich die Moleküle, wobei die hydrophoben Reste in das Öl und die hydrophilen Gruppen in das Wasser ragen (Abb. 14.10). Die Wirkung von Seifen beruht auf dieser Vermittlung zwischen Öl und Wasser. Hydrophobe Schmutzteilchen werden von Tensid-Molekülen umhüllt und gehen kolloid in Lösung.

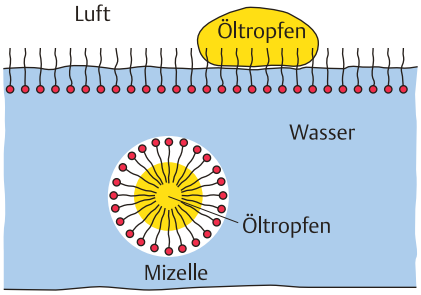


Abb. 14.10 Ansammlung von Tensid-Molekülen an der Oberfläche von Wasser und an der Grenzfläche Wasser/Öl.

In reinem Wasser sammeln sich die Tensid-Moleküle an der Oberfläche und verringern die Oberflächenspannung. Übersteigt die Konzentration eines Tensids eine gewisse Grenzkonzentration, so bilden sich kugelförmige Mizellen. In der **Mizelle** weisen die hydrophoben Reste in das Innere der Kugel, und die hydrophilen Gruppen befinden sich an ihrer Oberfläche. Bei ionischen Tensiden befinden sich die Gegenionen in der umgebenden wässrigen Lösung. Die Mizellen haben Durchmesser von 5 bis 100 nm.

Bei noch höheren Tensid-Konzentrationen werden die Mizellen stäbchenförmig und ordnen sich flüssig-kristallin zwischen dem umgebenden Wasser (Abb. 14.11). Lässt man in der wässrigen Lösung eine chemische Reaktion ablaufen, bei der sich ein vernetzter Festkörper bildet, dann ist dieser von den Mizellen durchsetzt. Zum Beispiel kann man vernetztes SiO_2 durch Reaktion von Tetraethylsilicat mit dem Wasser erhalten:

$$Si(OC_2H_5)_4 + 2\,H_2O \rightarrow SiO_2(s) + 4\,C_2H_5OH$$

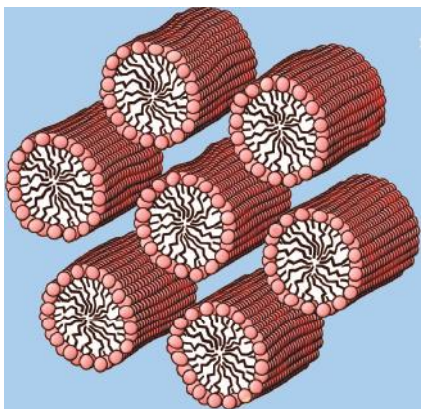


Abb. 14.11 Stäbchenförmige Mizellen in flüssig-kristalliner Ordnung bei hoher Tensid-Konzentration.

Aus dem SiO_2 lassen sich die eingeschlossenen Mizellen anschließend durch trockenes Erhitzen bei 540 °C entfernen. Es verbleibt festes SiO_2 mit regelmäßig angeordneten Poren einheitlicher Größe. Der Durchmesser der Poren kann durch die Wahl der Länge der hydrophoben Ketten gesteuert werden; er liegt zwischen 2 und 10 Nanometer. Die Mizellen wirken also als Schablone („Templat"), die das Porenmuster vorgeben.

Tenside in einem unpolaren Lösungsmittel bilden inverse Mizellen, bei denen sich die hydrohilen Gruppen und eventuell eingeschlossene Wassertröpfchen im Inneren befinden. Führt man die vorgenannte Reaktion in den eingeschlos-

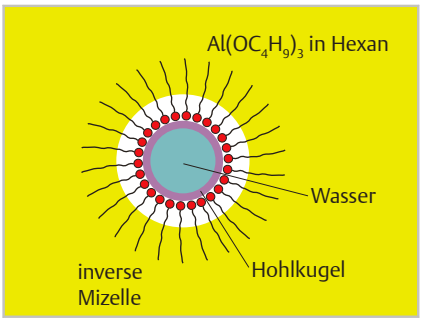


Abb. 14.12 Syntheseprinzip von Nanohohlkugeln in inversen Mizellen.

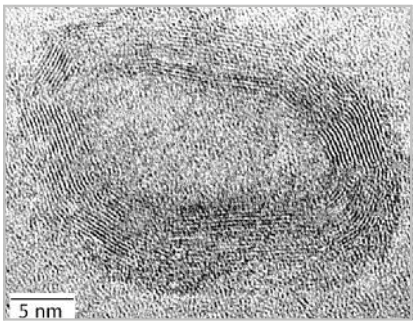


Abb. 14.13 Nanohohlkugel aus AlO(OH) (transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme, fokussiert auf einen Querschnitt durch die Kugel. Quelle: D. H. M. Buchhold, C. Feldmann [2007]; Nano Letters 7:3489).

senen Wassertröpfchen durch, so erhält man SiO_2-Kügelchen mit einheitlicher Größe im Nanometerbereich. Solche Verfahren dienen zur Herstellung von *nanostrukturierten Materialien* (Abschnitt 12.7, S. 194).

Hohlkugeln in Nanometergröße kann man in kolloiden Lösungen herstellen, die aus einem unpolaren Lösungsmittel (z. B. Hexan) und mit Wasser gefüllten inversen Mizellen bestehen. Dem unpolaren Lösungsmittel wird eine darin lösliche Ausgangssubstanz zugesetzt, zum Beispiel Aluminiumbutylat, $Al(OC_4H_9)_3$, das mit Wasser unter Bildung von festem Aluminiumoxidhydroxid, AlO(OH), reagiert. Die Reaktion findet an der Oberfläche der Wassertröpfchen in den Mizellen statt (Abb. 14.12, Abb. 14.13). Die so erhaltenen Nanohohlkugeln enthalten noch Wasser und können als Nanobehälter für Stoffe dienen, die vor der Bildung der Kugelwand im Wasser gelöst wurden. Diese Stoffe (z. B. Pharmazeutika) können nachfolgend durch langsame Diffusion durch die Kugelwand an die Umgebung abgegeben werden.

$$Al(OC_4H_9)_3 + 2\,H_2O \rightarrow AlOOH(s) + 3\,C_4H_9OH$$

14.15 Ionische Flüssigkeiten

Ionische Verbindungen mit Schmelzpunkten unter 100 °C werden **ionische Flüssigkeiten** genannt. Sie bestehen aus großen und niedrig geladenen Ionen, so dass die Anziehungskräfte zwischen den Ionen relativ klein sind.

Ionische Flüssigkeiten finden wegen ihrer besonderen Eigenschaften Verwendung. Sie haben einen kaum messbaren Dampfdruck, eine geringe Viskosität und sind nicht entzündlich. Sie sind gute Lösungsmittel für viele polare Verbindungen, aber unmischbar mit unpolaren Verbindungen.

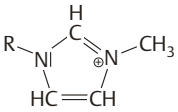
Als Lösungsmittel bei Synthesereaktionen können sie wegen ihres geringen Dampfdrucks leicht von flüchtigen Produkten abgetrennt werden. Außerdem laufen die Reaktionen im Allgemeinen schneller und selektiver ab. Sie bieten sich als Lösungsmittel für Reaktionen an, bei denen Wasser nicht verwendet werden kann.

Cellulose ist zum Beispiel die größte nachwachsende, organische Rohstoffquelle auf der Erde. Nur ein kleiner Teil davon wird verarbeitet, vorrangig zur Herstellung von Papier und Verpackungen, denn Cellulose kann weder geschmolzen noch in Wasser oder gängigen Lösungsmitteln gelöst werden. Sie ist aber in einer ionischen Flüssigkeit wie Butylmethylimidazolium-acetat löslich. Durch Zusatz von Wasser kann die Cellulose wieder aus der Lösung abgeschieden werden und dabei zu Fasern oder Folien verarbeitet werden.

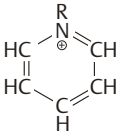
Unedle Metalle wie Aluminium lassen sich auf elektrochemischem Wege nicht aus wässriger Lösung abscheiden (s. Kapitel 22), wohl aber aus einer Lösung in einer ionischen Flüssigkeit. Mit Wasser nicht mischbare ionische Flüssigkeiten eignen sich zur Extraktion von Metall-Ionen aus Abwasser.

Typische Ionen, aus denen ionische Flüssigkeiten bestehen:

Kationen



N,*N*-Alkylmethylimidazolium



N-Alkylpyridinium

R = C_2H_5 (Ethyl), C_4H_9 (Butyl) u. a.

Anionen

$F_3C{-}SO_3^-$, $F_3C{-}CO_2^-$, BF_4^-, PF_6^-, $H_3C{-}CO_2^-$

Übungsaufgaben

(Lösungen s. S. 645)

Lösungsvorgänge

14.1 Warum ist Brom (Br_2) besser in Tetrachlormethan (CCl_4) löslich als Iod (I_2)?

14.2 Welche Verbindung der folgenden Paare ist besser löslich in Wasser?

a. $H_3C{-}OH$, $H_3C{-}CH_3$
b. CCl_4, NaCl
c. CH_3F, CH_3Cl
d. N_2O, N_2
e. NH_3, CH_4

14.3 Welches Ion der folgenden Paare wird stärker hydratisiert?

a. Li^+, Na^+
b. Fe^{2+}, Fe^{3+}
c. K^+, Ca^{2+}
d. F^-, Br^-
e. Be^{2+}, Ba^{2+}
f. Mg^{2+}, Al^{3+}

14.4 Berechnen Sie den jeweils fehlenden Wert in jeder Zeile. Die Werte in kJ/mol beziehen sich auf Lösungsprozesse in Wasser bei 298 K, die zu verdünnten Lösungen führen.

Stoff	Gitterenergie	Hydratationsenthalpie	Lösungsenthalpie
$SrCl_2$	–2150	–2202	...
$MgCl_2$	–2525	–2680	...
KF	–812	...	–18
KI	–647	...	+20

14.5 Das Henry-Dalton-Gesetz kann $x = Kp$ formuliert werden (x = Stoffmengenanteil, p = Partialdruck). Für wässrige Lösungen bei 0 °C betragen die entsprechenden Konstanten $K = 1{,}01 \cdot 10^{-5}$ kPa^{-1} für N_2O und $K = 1{,}35 \cdot 10^{-5}$ kPa^{-1} für CO_2. Wie viel Mol und wie viel Gramm N_2O(g) lösen sich in 720 g H_2O bei einem Partialdruck von 150 kPa? Wie viel Mol und wie viel Gramm CO_2(g) lösen sich bei einem Partialdruck von 250 kPa?

Konzentrationen

14.6 Welchen Stoffmengenanteil hat:

a. Ethanol in einer 39,0 %-igen wässrigen Lösung?
b. Phenol (H_5C_6OH) in einer 20,3 %-igen Lösung in Ethanol (H_5C_2OH)?

14.7 Wie viel Massenprozent Naphthalin ($C_{10}H_8$) sind bei einem Stoffmengenanteil von 0,200 in einer Lösung in Toluol (C_7H_8) enthalten?

14.8 Wie viel Gramm $AgNO_3$ werden benötigt, um 250 mL einer Lösung mit $c(AgNO_3)$ = 0,600 mol/L herzustellen?

14.9 Konzentrierte Bromwasserstoffsäure besteht zu 48,0 cg/g aus HBr und hat eine Dichte von 1,50 g/mL.

a. Wie viel Gramm benötigt man davon, um 750 mL einer Lösung mit c(HBr) = 1,50 mol/L herzustellen?
b. Wie viel mL konzentrierte HBr werden benötigt?

14.10 Konzentrierte Flusssäure besteht zu 48,0 cg/g aus HF und hat eine Dichte von 1,17 g/mL. Welche Stoffmengenkonzentration und welche Molalität hat die Lösung?

14.11 Welche Stoffmengenkonzentration und welche Molalität hat eine wässrige Lösung mit 10,0 % $AgNO_3$? Dichte der Lösung: 1,09 g/mL.

14.12 Konzentrierte Natronlauge besteht zu 50,0 % aus NaOH und hat eine Dichte von 1,54 g/mL. Wenn 25,0 mL dieser Lösung auf ein Volumen von 750 mL verdünnt werden, welche Stoffmengenkonzentration hat sie dann?

14.13 125 mL konzentrierte Kalilauge mit w = 45,0 cg/g KOH (Dichte 1,46 g/mL) wird auf 1,50 L verdünnt. Welche Stoffmengenkonzentration hat die Lösung?

14.14 Eine Lösung von Ameisensäure (HCO_2H) mit $c(HCO_2H)$ = 23,6 mol/L hat eine Dichte von 1,20 g/mL. Wie viel Massenprozent HCO_2H enthält die Lösung?

14.15 Eine Lösung von Perchlorsäure ($HClO_4$) mit $c(HClO_4)$ = 11,7 mol/L hat eine Dichte von 1,67 g/mL. Wie viel Massenprozent $HClO_4$ enthält die Lösung?

14.16 Welches Volumen konzentrierter Essigsäure benötigt man, um 250 mL einer Lösung mit $c(CH_3CO_2H)$ = 6,00 mol/L herzustellen? Siehe Tab. 4.1 (S. 55).

14.17 35,0 mL konzentrierte Phosphorsäure wird auf ein Volumen von 250 mL verdünnt. Welche Stoffmengenkonzentration hat die Lösung? Siehe Tab. 4.1 (S. 55).

14.18 150 mL konzentrierte Ammoniak-Lösung wird auf ein Volumen von 250 mL verdünnt. Welche Stoffmengenkonzentration hat die Lösung? Siehe Tab. 4.1 (S. 55).

14.19 Welchen Stoffmengenanteil hat ein gelöster Stoff in einer Lösung in Toluol (C_7H_8) bei einer Molalität b = 1,00 mol/kg?

14.20 Welche Molalität hat eine wässrige Lösung von:

a. 12,5 % Rohrzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$
b. 10,0 % Harnstoff, $OC(NH_2)_2$

14.21 Durch Zugabe von Natrium zu Wasser sind 50,4 mL Wasserstoffgas unter Normbedingungen sowie 175 mL einer Lösung von NaOH entstanden.

a. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung
b. Welche Stoffmengenkonzentration hat die NaOH-Lösung?

Dampfdruck, Gefrierpunkt, Siedepunkt

14.22 Methanol (H_3COH) und Ethanol (H_5C_2OH) bilden ideale Lösungen. Bei 50 °C hat reines Methanol einen Dampfdruck von 53,6 kPa und reines Ethanol einen von 29,6 kPa.
a. Welchen Dampfdruck hat eine Lösung aus 24,0 g Methanol und 5,76 g Ethanol bei 50 °C?
b. Welcher ist der Stoffmengenanteil von Methanol in einer Lösung, die bei 50 °C einen Dampfdruck von 40,5 kPa hat?
c. Kann man Methanol von Ethanol durch Destillation trennen?

14.23 Benzol (C_6H_6) und Toluol (C_7H_8) bilden ideale Lösungen. Bei 90 °C hat reines Benzol einen Dampfdruck von 134,3 kPa und reines Toluol einen von 53,9 kPa.
a. Welcher ist der Stoffmengenanteil von Toluol in einer Lösung, die bei 90 °C und 101,3 kPa siedet?
b. Welchen Dampfdruck hat eine Lösung aus 70,0 g Benzol und 10,0 g Toluol bei 90 °C?

14

14.24 Eine Lösung aus 1,00 mol Aceton und 1,50 mol Trichlormethan (Chloroform) hat bei 35 °C einen Dampfdruck von 33,3 kPa. Bei dieser Temperatur hat reines Aceton einen Dampfdruck von 45,9 kPa und reines Trichlormethan einen von 39,3 kPa.
a. Welchen Dampfdruck hätte die Lösung, wenn die Komponenten eine ideale Lösung bilden würden?
b. Zeigt der Dampfdruck eine positive oder negative Abweichung vom Raoult-Gesetz?
c. Wird Wärme freigesetzt oder aufgenommen, wenn die Lösung hergestellt wird?
d. Bilden Aceton und Trichlormethan ein azeotropes Gemisch?

14.25 Beantworten Sie die gleichen Fragen wie in Aufgabe 14.24 für eine Lösung aus 0,250 mol Ethanol und 0,375 mol Trichlormethan, die bei 35 °C einen Dampfdruck von 33,2 kPa hat. Reines Ethanol hat bei dieser Temperatur einen Dampfdruck von 13,8 kPa.

14.26 Eine Lösung von 95,6 g eines nichtflüchtigen Stoffes in 5,25 mol Toluol (C_7H_8) hat bei 60 °C einen Dampfdruck von 16,3 kPa. Welche Molmasse hat der gelöste Stoff? Reines Toluol hat bei 60 °C einen Dampfdruck von 18,6 kPa.

14.27 Ethylenglykol, $C_2H_4(OH)_2$, wird als Frostschutzmittel für Kühlwasser verwendet. Wie viel Gramm Ethylenglykol müssen einem Kilogramm Wasser zugesetzt werden, damit die Lösung bei –15,0 °C gefriert?

14.28 Wie viel Gramm Traubenzucker ($C_6H_{12}O_6$) sind in 250 g Wasser zu lösen, damit die Lösung bei –2,50 °C gefriert?

14.29 Eine Lösung, die 4,32 g Naphthalin ($C_{10}H_8$) in 150 g 1,2-Dibromethan enthält, gefriert bei 7,13 °C. Der normale Gefrierpunkt von 1,2-Dibromethan liegt bei 9,79 °C. Welche molale Gefrierpunktserniedrigung E_G hat 1,2-Dibromethan?

14.30 Welchen Gefrierpunkt hat eine Lösung von 64,3 g Rohrzucker ($C_{12}H_{22}O_{11}$) in 200 g Wasser?

14.31 Welchen Gefrierpunkt hat eine Lösung von 6,10 g Benzoesäure ($C_6H_5CO_2H$) in 125 g Campher?

14.32 Eine Lösung, die 13,2 g eines Stoffes in 250 g CCl_4 enthält, gefriert bei –33,0 °C. Welche Molmasse hat der Stoff?

14.33 Eine Lösung von 22,0 g Ascorbinsäure (Vitamin C) in 100 g Wasser gefriert bei –2,33 °C. Welche Molmasse hat Ascorbinsäure?

14.34 Welchen Siedepunkt hat eine Lösung von 40,5 g Glycerin, $C_3H_5(OH)_3$, in 100 g Wasser?

14.35 Eine Lösung von 3,86 g eines Stoffes X in 150 g Essigsäureethylester siedet bei 78,21 °C. Welche Molmasse hat X? Der normale Siedepunkt von Essigsäureethylester liegt bei 77,06 °C, E_S = +2,77 °C kg/mol.

Osmotischer Druck

14.36 Welchen osmotischen Druck hat eine wässrige Lösung von:
a. 2,00 g Traubenzucker, $C_6H_{12}O_6$, in 250 mL Lösung bei 25 °C
b. 6,00 g Harnstoff, $OC(NH_2)_2$, in 400 mL Lösung bei 20 °C?

14.37 Eine Lösung von 9,30 g Hämoglobin in 200 mL Lösung hat einen osmotischen Druck von 1,73 kPa bei 27 °C. Welche Molmasse hat Hämoglobin?

14.38 Eine Lösung von 0,157 g Penicillin G in 100 mL Lösung hat einen osmotischen Druck von 11,7 kPa bei 25 °C. Welche Molmasse hat Penicillin G?

14.39 Die gesättigte wässrige Lösung eines Proteins mit einer Molmasse von 3000 g/mol hat bei 25 °C einen osmotischen Druck von 27,8 kPa.
a. Wie viel Gramm des Proteins sind in 1 L Wasser enthalten?
b. Welche Stoffmengenkonzentration hat die Lösung?

Elektrolyt-Lösungen

14.40 Eine Lösung von 2,00 g $CaCl_2$ in 98,00 g Wasser gefriert bei –0,880 °C. Welchen van't Hoff-Faktor hat die Lösung?

14.41 Eine Lösung von 3,00 g NaOH in 75,00 g Wasser hat einen van't Hoff-Faktor von 1,83. Welchen Gefrierpunkt hat die Lösung?

14.42 Welchen Gefrierpunkt hat eine wässrige Lösung einer schwachen Säure HX, die zu 4,00 % in Ionen H^+ und X^- dissoziiert, bei einer Molalität von 0,125 mol/kg? Lassen Sie interionische Wechselwirkungen außer acht.

14.43 Eine wässrige Lösung mit b(HX) = 0,0200 mol/kg einer schwachen Säure HX gefriert bei –0,0385 °C. Zu wie viel % ist HX in Ionen dissoziiert?

15 Reaktionen in wässriger Lösung

Zusammenfassung

Metathesereaktionen haben die generelle Reaktionsgleichung

$$AX + EZ \rightarrow AZ + EX.$$

In wässriger Lösung laufen sie ab, wenn ein *Niederschlag*, ein *Gas* oder ein *schwacher Elektrolyt* gebildet wird. Mit Hilfe von Löslichkeitsregeln und mit Richtlinien zur Unterscheidung von starken und schwachen Elektrolyten kann der Reaktionsablauf vorausgesagt werden.

Oxidationszahlen sind die fiktiven Ionenladungen, die sich ergeben, wenn man die Elektronenpaare von kovalenten Bindungen ganz dem jeweils elektronegativeren Atom einer Bindung zuweist. Bei *Redox-Reaktionen* wird ein Reaktand reduziert, der andere oxidiert. Bei der Reduktion wird die Oxidationszahl erniedrigt und Elektronen werden aufgenommen, bei der Oxidation wird die Oxidationszahl erhöht und Elektronen werden abgegeben. Beim Formulieren von Redox-Gleichungen kommt es darauf an, die Anzahl der abgegebenen und die Anzahl der aufgenommenen Elektronen abzustimmen, d. h. die Gesamterniedrigung und die Gesamterhöhung der Oxidationszahlen muss gleich groß sein.

Nach dem Konzept von Arrhenius ist eine *Säure* ein Stoff, der in wässriger Lösung H_3O^+-Ionen bildet (auch als $H^+(aq)$ formuliert), während die wässrige Lösung einer *Base* OH^--Ionen enthält. Die Reaktion zwischen einer Säure und einer Base ist eine *Neutralisation*; dabei entsteht Wasser und ein Salz. *Metalloxide* sind in der Regel *basische Oxide*, mit Säuren reagieren sie unter Salzbildung, und manche von ihnen bilden mit Wasser Hydroxide. *Nichtmetalloxide* sind *saure Oxide*, die mit Wasser Säuren und mit Basen Salze bilden.

Zur quantitativen Stoffmengenbestimmung in wässriger Lösung dient die *volumetrische Analyse* oder *Titration*. Drei wichtige Titrationsmethoden basieren auf Fällungsreaktionen, Säure-Base-Reaktionen bzw. Redox-Reaktionen. Dabei werden Lösungen verwendet, die eine definierte *Äquivalentkonzentration* haben. Das ist die Stoffmengenkonzentration multipliziert mit der Äquivalentzahl *z*, welche angibt, wie viele der für die Reaktion maßgeblichen Teilchen (H^+-Ionen, OH^--Ionen, Elektronen) auf ein Teilchen des Reagenzes kommen.

Chemische Reaktionen laufen in wässriger Lösung meist schnell ab. In der Lösung liegen die Reaktanden fein verteilt als Moleküle oder Ionen und nicht als Aggregate vor. Die Anziehungskräfte zwischen den Teilchen der reinen Stoffe werden beim Herstellen der Lösung zumindest teilweise überwunden. Die Teilchen sind in der Lösung in ständiger Bewegung, und die Kollisionen zwischen ihnen können zur Reaktion führen.

15.1 Metathese-Reaktionen

Eine Metathese-Reaktion hat die generelle Form

$$AX + EZ \rightarrow AZ + EX$$

Bei dieser Reaktion tauschen Kationen und Anionen ihre Partner aus. Reaktionen dieser Art kommen in wässriger Lösung häufig vor, zum Beispiel

$$AgNO_3(aq) + NaCl(aq) \rightarrow AgCl(s) + NaNO_3(aq)$$

Die vorstehende Gleichung kann als *vollständige Gleichung* für die beteiligten Verbindungen aufgefasst werden. Sie gibt die in der Lösung herrschenden Ver-

Übersicht

15.1 **Metathese-Reaktionen** · *229*
15.2 **Oxidationszahlen** · *232*
15.3 **Reduktions-Oxidations-Reaktionen** · *234*
15.4 **Arrhenius-Säuren und -Basen** · *237*
15.5 **Saure und basische Oxide** · *239*
15.6 **Nomenklatur von Säuren, Hydroxiden und Salzen** · *240*
15.7 **Volumetrische Analyse** · *242*
15.8 **Äquivalentmasse und Äquivalentkonzentration** · *244*

Übungsaufgaben · *246*

Schlüsselworte (s. Glossar)

Metathese-Reaktion
Netto-Ionengleichung

Fällung
Löslichkeit

Oxidationszahl
Oxidation
Reduktion

Oxidationsmittel
Reduktionsmittel
Redox-Reaktion
Disproportionierung
Komproportionierung

Säure
Oxonium-Ion
Base

Starke Säuren und Basen
Schwache Säuren und Basen
Saure und basische Oxide
Säureanhydride

Ein- und mehrprotonige Säuren
Amphotere Verbindungen
Neutralisation

Volumetrische Analyse
Titration
Äquivalenzpunkt

Äquivalentmasse
Äquivalentzahl
Äquivalentkonzentration

hältnisse jedoch falsch wieder, denn eine in Wasser gelöste Ionenverbindung enthält hydratisierte Ionen. Die *Ionengleichung* beschreibt die Vorgänge besser:

$$Ag^+(aq) + NO_3^-(aq) + Na^+(aq) + Cl^-(aq) \rightarrow AgCl(s) + Na^+(aq) + NO_3^-(aq)$$

Was läuft bei der Reaktion ab? Hydratisierte Ag^+- und Cl^--Ionen kollidieren miteinander und bilden unter Verlust ihrer Hydrathülle festes AgCl, das schwerlöslich ist und sich aus der Lösung abscheidet.

Eine Reaktion, bei der in dieser Art ein Feststoff entsteht, nennen wir **Fällungsreaktion,** der ausgefallene Feststoff heißt **Niederschlag.** Natriumnitrat ($NaNO_3$) verbleibt als zweites Reaktionsprodukt in Form von hydratisierten Ionen in der Lösung.

Im Folgenden wird in den Gleichungen der Zusatz (aq) weggelassen, da generell nur von wässrigen Lösungen die Rede ist und alle Ionen hydratisiert sind. Die Zusätze (g) und (s) für gasförmig bzw. fest werden jedoch weiter verwendet. In der obigen Reaktionsgleichung stehen Na^+- und NO_3^--Ionen auf beiden Seiten der Gleichung. Diese Ionen nehmen an der Reaktion nicht teil und sind für das Reaktionsgeschehen unerheblich. Wir lassen sie aus der Gleichung weg und erhalten die *Netto-Ionen-Gleichung*:

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl(s)$$

15

Diese ist die allgemeinste Gleichungsform. Sie bringt zum Ausdruck, dass beim Zusammengeben einer beliebigen Lösung einer löslichen Ag^+-Verbindung mit einer beliebigen Lösung einer löslichen Cl^--Verbindung festes Silberchlorid ausfällt.

Wenn wir Lösungen von Natriumchlorid (NaCl) und Ammoniumnitrat (NH_4NO_3) mischen, lautet die „Reaktionsgleichung“

$$Na^+ + Cl^- + NH_4^+ + NO_3^- \rightarrow Na^+ + Cl^- + NH_4^+ + NO_3^-$$

Alle beteiligten Verbindungen sind in Wasser löslich, es läuft keine Reaktion ab. Wir können das folgendermaßen zum Ausdruck bringen:

$$Na^+ + Cl^- + NH_4^+ + NO_3^- \not\rightarrow$$

Bildung eines schlecht löslichen Gases:
Vollständige Gleichung mit allen beteiligten Verbindungen:
$2\,HCl + Na_2S \rightarrow H_2S(g) + 2\,NaCl$

Ionengleichung:
$2\,H^+ + 2\,Cl^- + 2\,Na^+ + S^{2-} \rightarrow H_2S(g) + 2\,Na^+ + 2\,Cl^-$

Netto-Ionengleichung:
$2\,H^+ + S^{2-} \rightarrow H_2S(g)$

Säure-Base-Neutralisation:
Vollständige Gleichung der beteiligten Verbindungen:
$HCl + NaOH \rightarrow H_2O + NaCl$

Ionengleichung:
$H^+ + Cl^- + Na^+ + OH^- \rightarrow H_2O + Na^+ + Cl^-$

Netto-Ionengleichung:
$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$

Außer der Bildung einer schwerlöslichen festen Verbindung gibt es weitere Gründe für das Ablaufen von Metathese-Reaktionen. Ein Grund kann die Bildung eines **schlecht löslichen Gases** sein, das aus der Lösung entweicht. Die Reaktion von Salzsäure, HCl(aq), mit einer Lösung von Natriumsulfid (Na_2S) ist ein Beispiel; dabei entsteht gasförmiger Schwefelwasserstoff, H_2S.

Bei einer dritten Art von Metathese-Reaktion wird ein **schwacher Elektrolyt** gebildet. Lösliche schwache Elektrolyte dissoziieren in Lösung nur zum Teil in Ionen, sie liegen überwiegend als Moleküle vor. Eine Säure-Base-Neutralisation ist eine Metathese-Reaktion dieser Art (vgl. Abschnitt 15.4, S. 238). Dabei reagieren H^+-Ionen mit OH^--Ionen unter Bildung von Wasser.

Metathese-Reaktionen finden somit statt, wenn sich ein unlöslicher Feststoff niederschlägt, ein Gas entweicht oder ein schwacher Elektrolyt gebildet wird.

In den Gleichungen wird die Niederschlagsbildung durch ein (s) oder einen Pfeil ↓ nach der Formel der betreffenden Verbindung zum Ausdruck gebracht; Gasentwicklung wird durch ein (g) oder einen Pfeil ↑ vermerkt; ein schwacher Elektrolyt wird durch seine Molekülformel bezeichnet. Die löslichen Ionenverbindungen werden durch die Formeln der Ionen angegeben. Um diese Verbindungstypen in einer Reaktionsgleichung als solche identifizieren zu können, lassen sich einige Regeln angeben:

- **Löslichkeit von Feststoffen.** Die Einteilung von Ionenverbindungen nach ihrer Löslichkeit in Wasser ist nicht ohne weiteres möglich. Keine Verbindung ist völlig unlöslich in Wasser. Das Ausmaß der Löslichkeit variiert erheblich von Verbindung zu Verbindung. Trotzdem ist ein grobes Klassifizierungsschema möglich. In Tab. 15.1 sind Verbindungen, die sich bei 25 °C mit mehr als 10 g/kg lösen, als *löslich* bezeichnet. Wenn sie sich mit weniger als 1 g/kg lösen, werden sie als unlöslich angesehen. Bei gering löslichen Verbindungen liegt die Löslichkeit zwischen diesen Grenzen. Anorganische Säuren sind in der Regel wasserlöslich; sie lösen sich unter Bildung von H^+(aq)-Ionen (Abschnitt 15.4, S. 237).
- **Gase.** Bei Metathese-Reaktionen häufig auftretende Gase sind in Tab. 15.2 aufgeführt. Bei der Bildung der Gase Kohlendioxid (CO_2) und Schwefeldioxid (SO_2) aus Carbonaten bzw. Sulfiten mit Säuren kann man sich die primäre Bildung von Kohlensäure (H_2CO_3) bzw. schwefliger Säure (H_2SO_3) vorstellen. Diese sind jedoch instabil und zerfallen sofort. Bei der Reaktion von Ammonium-Ionen mit starken löslichen Basen, das sind in erster Linie Hydroxide, nimmt die Base dem NH_4^+-Ion ein H^+-Ion weg.
- **Schwache Elektrolyte.** Schwache Säuren und Wasser selbst sind schwache Elektrolyte. Schwache Säuren sind zum Beispiel:

  Essigsäure (CH_3CO_2H)
  Salpetrige Säure (HNO_2)
  Flusssäure (HF)

  Starke Säuren und somit starke Elektrolyte sind:

Perchlorsäure ($HClO_4$)	Iodwasserstoffsäure (HI)
Chlorsäure ($HClO_3$)	Salpetersäure (HNO_3)
Salzsäure (HCl)	Schwefelsäure (H_2SO_4)
Bromwasserstoffsäure (HBr)	

$CO_3^{2-} + 2\,H^+ \rightarrow H_2CO_3 \rightarrow CO_2(g) + H_2O$
$SO_3^{2-} + 2\,H^+ \rightarrow H_2SO_3 \rightarrow SO_2(g) + H_2O$
$NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3(g) + H_2O$

Phosphorsäure (H_3PO_4) ist eine mittelstarke Säure. Lösliche Hydroxide sind starke Basen und starke Elektrolyte. Salze sind starke Elektrolyte.

Beispiel 15.1

Man formuliere die Gleichungen für die in Wasser ablaufenden Reaktionen zwischen folgenden Verbindungen; alle Ionen sind anzugeben.
a. $FeCl_3$ und K_3PO_4
b. Na_2SO_4 und $CuCl_2$
c. $ZnSO_4$ und $Ba(OH)_2$
d. $CaCO_3$ und HNO_3

a. $Fe^{3+} + 3\,Cl^- + 3\,K^+ + PO_4^{3-} \rightarrow FePO_4(s) + 3\,K^+ + 3\,Cl^-$
b. $2\,Na^+ + SO_4^{2-} + Cu^{2+} + 2\,Cl^- \not\rightarrow$
c. $Zn^{2+} + SO_4^{2-} + Ba^{2+} + 2\,OH^- \rightarrow Zn(OH)_2(s) + BaSO_4(s)$
d. $CaCO_3(s) + 2\,H^+ + 2\,NO_3^- \rightarrow H_2O + CO_2(g) + Ca^{2+} + 2\,NO_3^-$

Metathese-Reaktionen sind zu einem gewissen Grad umkehrbar; näheres darüber folgt in Kapitel 19 (S. 290) und Kapitel 20 (S. 312). Metathese-Reaktionen sind auch in Abwesenheit von Wasser möglich. Zum Beispiel kann gasförmiger Fluorwasserstoff, HF(g), durch Erwärmen von Calciumfluorid (CaF_2) und Schwefelsäure erhalten werden.

$CaF_2(s) + H_2SO_4(l) \rightarrow CaSO_4(s) + 2\,HF(g)$

Tab. 15.1 Löslichkeiten von Ionenverbindungen in Wasser bei 25 °C.

Anion	Kationen		
	löslich (> 1 cg/g)	gering löslich (0,1 – 1 cg/g)	unlöslich (< 0,1 cg/g)
NO_3^-	alle		
$CH_3CO_2^-$	alle		
ClO_3^-	alle		
F^-	einfach geladene Kationen	–	mehrfach geladene Kationen
Cl^-	alle, ausgenommen:	Pb^{2+}	Ag^+; Hg_2^{2+}; Tl^+
Br^-	alle, ausgenommen:	Pb^{2+}, Hg^{2+}	Ag^+; Hg_2^{2+}; Tl^+
I^-	alle, ausgenommen:	–	Ag^+; Hg_2^{2+}; Tl^+; Hg^{2+}; Pb^{2+}
SO_4^{2-}	alle, ausgenommen:	Ca^{2+}, Ag^+	Sr^{2+}; Ba^{2+}; Hg_2^{2+}; Pb^{2+}
SO_3^{2-}	Li^+; Na^+; K^+; Rb^+; Cs^+; NH_4^+	–	alle übrigen
PO_4^{3-}	Li^+; Na^+; K^+; Rb^+; Cs^+; NH_4^+	–	alle übrigen
OH^-	Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Ba^{2+}, Tl^+	Ca^{2+}, Sr^{2+}	alle übrigen
S^{2-}	Li^+; Na^+; K^+; Rb^+; Cs^+; NH_4^+; Mg^{2+}; Ca^{2+}; Sr^{2+}; Ba^{2+}	–	alle übrigen (Al_2S_3, Cr_2S_3, Fe_2S_3 zersetzen sich)

Folgende Kationen wurden berücksichtigt: Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+, Ag^+, Tl^+; Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Hg_2^{2+}, Sn^{2+}, Pb^{2+}; Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}.

Tab. 15.2 Bedingungen zur Bildung von Gasen.

Gas	
H_2S	alle löslichen Sulfide (Anion S^{2-}) bilden mit Säuren H_2S
CO_2	jedes Carbonat (Anion CO_3^{2-}) bildet mit Säuren CO_2
SO_2	jedes Sulfit (Anion SO_3^{2-}) bildet mit Säuren SO_2
NH_3	jedes Ammonium-Salz (Kation NH_4^+) bildet mit starken Basen beim Erhitzen NH_3

15.2 Oxidationszahlen

Ein wichtiger Reaktionstyp, der insbesondere auch in wässriger Lösung stattfindet, ist die Reduktions-Oxidations-Reaktion, die im nächsten Abschnitt behandelt wird. Zuvor wollen wir das in dem Zusammenhang nützliche Konzept der Oxidationszahlen kennenlernen.

Oxidationszahlen sind Ladungen oder fiktive Ladungen, die den Atomen einer Verbindung nach bestimmten Regeln zugewiesen werden. Die Oxidationszahl eines einatomigen Ions ist identisch mit seiner Ionenladung. Zum Beispiel hat im NaCl das Na^+-Ion die Oxidationszahl +I und das Cl^--Ion die Oxidationszahl –I. Um Verwechslungen in Fällen zu vermeiden, in denen die Oxidationszahl nicht einer tatsächlichen Ionenladung entspricht, verwenden wir römische Zahlen für die Oxidationszahlen.

Die Oxidationszahlen von kovalent gebundenen Atomen in einem Molekül ergeben sich, wenn man die Elektronen jeder Bindung jeweils dem elektronegativeren der beiden miteinander gebundenen Atome zuweist. Im H—Cl-Molekül werden die beiden Elektronen der Bindung dem Chlor-Atom zugewiesen,

da es das elektronegativere Atom ist. Man betrachtet das HCl-Molekül, als würde es aus einem H^+- und einem Cl^--Ion bestehen; die entsprechenden fiktiven Ionenladungen sind die Oxidationszahlen: H hat die Oxidationszahl +I, Cl hat die Oxidationszahl –I.

Im Falle einer unpolaren Bindung zwischen zwei Atomen der gleichen Elektronegativität, insbesondere zwischen Atomen desselben Elements, werden die Bindungselektronen zu gleichen Teilen zwischen den Atomen aufgeteilt. Im Molekül Cl—Cl wird jedem Chlor-Atom eines der beiden Bindungselektronen zugewiesen; beide Atome erhalten die Oxidationszahl Null.

In vielen Fällen kann man Oxidationszahlen mit Hilfe der nebenstehenden Regeln ermitteln.

Beispiel 15.2

Welche Oxidationszahl hat das P-Atom in H_3PO_4?

Die Summe der Oxidationszahlen muss Null ergeben; mit Hilfe von Regel 5 und 6 gilt:

$$3 \cdot (\text{Ox.-Zahl H}) + (\text{Ox.-Zahl P}) + 4 \cdot (\text{Ox.-Zahl O}) = 0$$
$$3 \cdot (+\text{I}) + (\text{Ox.-Zahl P}) + 4 \cdot (-\text{II}) = 0$$
$$\text{Ox.-Zahl P} = +\text{V}$$

Beispiel 15.3

Welche Oxidationszahl haben die Cr-Atome im Dichromat-Ion ($Cr_2O_7^{2-}$)?

Die Summe der Oxidationszahlen muss die Ladung des Ions, –2, ergeben.

$$2 \cdot (\text{Ox.-Zahl Cr}) + 7 \cdot (-\text{II}) = -2$$
$$\text{Ox.-Zahl Cr} = +\text{VI}$$

Einem Element können in verschiedenen Verbindungen unterschiedliche Oxidationszahlen zukommen. Zum Beispiel reicht die Skala der Oxidationszahlen beim Stickstoff von –III (z. B. im NH_3) bis +V (z. B. in HNO_3). Die höchstmögliche Oxidationszahl eines Elements ist gleich seiner Gruppennummer im Periodensystem nach der Zählweise mit römischen Nummern. Ausnahmen: einige Elemente der achten Nebengruppe erreichen die Oxidationszahl +VIII nicht; die Elemente der ersten Nebengruppe (Cu, Ag, Au) können höhere Oxidationszahlen als +I haben; bei Lanthanoiden und Actinoiden gelten besondere Regeln.

Oxidationszahlen sind etwas anderes als Formalladungen (s. S. 121). Bei der Zuweisung von Formalladungen in einem Molekül werden die Bindungselektronen zu gleichen Teilen zwischen den beteiligten Atomen aufgeteilt, unabhängig von der Bindungspolarität. Bei der Ermittlung von Oxidationszahlen werden dagegen alle Bindungselektronen dem elektronegativeren Atom zugewiesen. Beide Konzepte sind reine Konvention. Formalladungen dienen dem Verständnis der Strukturen und bestimmter Eigenschaften von Molekülen. Oxidationszahlen sind zur systematischen Klassifizierung von Verbindungen nützlich, dienen zur Interpretation bestimmter Eigenschaften (z. B. magnetischer Eigenschaften) und sind hilfreich beim Formulieren von Reduktions-Oxidations-Reaktionsgleichungen.

Nützliche Regeln zur Ermittlung von Oxidationszahlen

1. Ein einzelnes ungeladenes Atom oder ein Atom in einem Element hat die Oxidationszahl Null.
2. Die Oxidationszahl eines einatomigen Ions ist identisch mit seiner Ionenladung.
3. Die Summe der Oxidationszahlen aller Atome eines mehratomigen Ions ist gleich der Ladung dieses Ions. Die Summe der Oxidationszahlen aller Atome eines ungeladenen Moleküls ist Null.
4. Fluor, das elektronegativste Element, hat in allen Verbindungen die Oxidationszahl –I.
5. Sauerstoff, das zweit-elektronegativste Element, hat meistens die Oxidationszahl –II. Ausnahmen gibt es, wenn O-Atome miteinander verbunden sind:
   im Peroxid-Ion $[|\overline{O}—\overline{O}|]^{2-}$ hat jedes O-Atom die Oxidationszahl –I;
   im Hyperoxid-Ion (O_2^-) hat jedes O-Atom die Oxidationszahl $-\frac{1}{2}$.
   Im OF_2 hat Sauerstoff die Oxidationszahl +II (Regel 4).
6. Wasserstoff hat in Verbindungen mit Nichtmetallen die Oxidationszahl +I. In Metallhydriden (z. B. LiH, MgH_2) hat Wasserstoff die Oxidationszahl –I.
7. In Verbindungen der Nichtmetalle ist die Oxidationszahl des elektronegativeren Elements negativ und entspricht der Ionenladung, die für Ionenverbindungen dieses Elements gilt. Im PCl_3 hat Chlor zum Beispiel die Oxidationszahl –I.

15.3 Reduktions-Oxidations-Reaktionen

Definition

Oxidation:
Erhöhung der Oxidationszahl eines Atoms (Entzug von Elektronen)

Definition

Reduktion:
Erniedrigung der Oxidationszahl eines Atoms (Zufuhr von Elektronen)

$\overset{0}{S} + \overset{0}{O_2} \rightarrow \overset{+IV\ -II}{SO_2}$

$\overset{+IV\ -II}{SO_2} + \overset{+I\ -II}{H_2O} \rightarrow \overset{+I}{H^+} + \overset{+I\ +IV\ -II}{H\,S\,O_3^-}$

Der Begriff *Oxidation* wurde ursprünglich für Reaktionen verwendet, bei denen sich Sauerstoff mit anderen Substanzen verbindet, und unter *Reduktion* verstand man die Entfernung von gebundenem Sauerstoff aus einer Verbindung. Die heutige Definition ist allgemeiner und hat Bezug zu den Oxidationszahlen.

Eine **Oxidation** ist ein Prozess, bei dem einem Atom Elektronen entzogen werden, bei einer **Reduktion** werden ihm Elektronen zugeführt. Ein Elektron, das einem Atom entzogen wird, muss nicht völlig von ihm entfernt werden; es genügt, wenn eine polare kovalente Bindung mit einem elektronegativeren Atom geknüpft und die Bindungselektronen dadurch nur partiell abgezogen werden. Entsprechend liegt eine Reduktion bereits vor, wenn eine kovalente Bindung mit einem elektropositiveren Atom eingegangen wird. Diese Aussagen sind gleichbedeutend mit folgender Definition: Eine Oxidation ist ein Prozess, bei dem die Oxidationszahl eines Atoms erhöht wird; bei einer Reduktion wird die Oxidationszahl erniedrigt. Bei der Reaktion von Schwefel mit Sauerstoff entsteht Schwefeldioxid (SO_2); dabei nimmt die Oxidationszahl des Schwefel-Atoms von Null nach +IV zu, der Schwefel wird *oxidiert*; die Oxidationszahl der Sauerstoff-Atome erniedrigt sich von Null auf –II, Sauerstoff wird *reduziert*. Bei der Reaktion von Schwefeldioxid mit Wasser findet weder eine Oxidation noch eine Reduktion statt, alle Oxidationszahlen behalten ihren Wert.

Weder eine Oxidation noch eine Reduktion können für sich alleine auftreten. Elektronen, die von einem Atom abgezogen werden, werden anderen Atomen zugeführt. Wegen dieser stets vorhandenen Kopplung von Oxidation und Reduktion sprechen wir von Reduktions-Oxidations-Reaktionen und nennen sie kurz **Redox-Reaktionen**. Dabei muss insgesamt die Oxidationszahl-Erhöhung genauso groß sein, wie die Oxidationszahl-Erniedrigung. Im Beispiel der Reaktion von Schwefel mit Sauerstoff zum Schwefeldioxid nimmt die Oxidationszahl des Schwefel-Atoms um vier zu; bei jedem der beiden Sauerstoff-Atome wird sie um zwei erniedrigt, das macht eine Gesamterniedrigung um vier aus.

Die Substanz, die dem Reaktionspartner die Elektronen entzieht und damit dessen Oxidation bewirkt, nennen wir das **Oxidationsmittel;** es wird selbst reduziert. Umgekehrt wirkt eine Substanz, die selbst oxidiert wird, als **Reduktionsmittel**. Im Beispiel der Reaktion von Schwefel mit Sauerstoff ist Schwefel das Reduktionsmittel und Sauerstoff das Oxidationsmittel.

Reaktionsgleichungen, bei denen Redox-Prozesse beteiligt sind, sind meist schwieriger zu formulieren als andere Reaktionsgleichungen. Es kommt darauf an, die Zahl der vom Reduktionsmittel abgegebenen und die Zahl der vom Oxidationsmittel aufgenommenen Elektronen auszugleichen. Anders gesagt, die gesamte Oxidationszahl-Zunahme muss der gesamten Oxidationszahl-Abnahme entsprechen. Zusätzlich muss, wie immer, die Anzahl und Art der Atome sowie die Summe der Ionenladungen auf beiden Seiten der Gleichung gleich groß sein.

In den folgenden Beispielen wird der physikalische Zustand der beteiligten Stoffe nicht angegeben und anstelle von H_3O^+ oder $H^+(aq)$ wird H^+ geschrieben. Die Reaktionsgleichung

$$\overset{+III}{Fe^{3+}} + \overset{-II}{S^{2-}} \rightarrow \overset{+II}{Fe^{2+}} + \overset{0}{S}$$

ist falsch, obwohl die Anzahl der Fe- und S-Teilchen auf beiden Seiten der Gleichung übereinstimmt. Dies ist erkennbar, wenn man die Summen der Ionenladungen auf beiden Seiten zusammenzählt: links ergibt sich 1+, rechts jedoch 2+. Die Gleichung ist falsch, weil die Zunahme und die Abnahme der

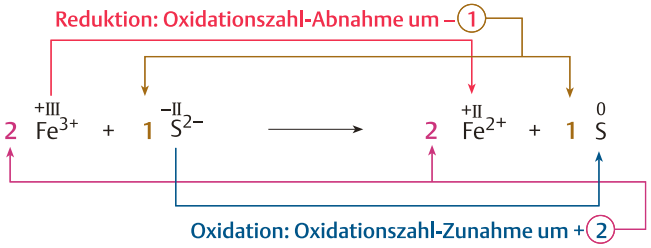
Oxidationszahlen nicht ausgeglichen ist, d. h. die Anzahl der abgegebenen und der aufgenommenen Elektronen stimmt nicht überein:

$$e^- + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} \qquad \text{Reduktion}$$
$$S^{2-} \rightarrow S + 2\,e^- \qquad \text{Oxidation}$$

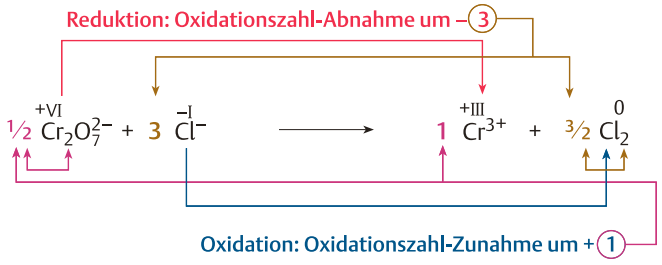
Zum Ausgleich kommen wir, wenn die erste Teilgleichung doppelt genommen wird:

$$\begin{array}{r} 2\,e^- + 2\,Fe^{3+} \rightarrow 2\,Fe^{2+} \\ S^{2-} \rightarrow S + 2\,e^- \\ \hline 2\,Fe^{3+} + S^{2-} \rightarrow 2\,Fe^{2+} + S \end{array}$$

Die Balance der Oxidationszahl-Änderungen kann immer mit Hilfe von Teilgleichungen dieser Art ermittelt werden. Die Zahl der aufgenommenen Elektronen entspricht der gesamten Oxidationszahl-Abnahme, die der abgegebenen Elektronen entspricht der gesamten Oxidationszahl-Zunahme. Die Redox-Gleichung ist jedoch schneller ohne die Teilgleichungen formuliert. Man ermittelt, um wie viele Einheiten die Oxidationszahl des *Reduktions*mittels zunimmt und schreibt die entsprechende Zahl vor die Formel des *Oxidations*mittels; dann bestimmt man, um wie viele Einheiten sich die Oxidationszahl des *Oxidations*mittels erniedrigt und schreibt die entsprechende Zahl vor die Formel des *Reduktions*mittels:



In diesem einfachen Beispiel stimmen nach Ausgleich der Oxidationszahl-Änderungen auch schon die Summen der Ionenladungen auf beiden Seiten der Gleichung überein. Dies ist jedoch keineswegs immer der Fall, zum Beispiel:



In diesem Fall steht der Koeffizient $\frac{1}{2}$ vor dem $Cr_2O_7^{2-}$, weil sich bei der Oxidation von Cl^- zu Cl_2 die Oxidationszahl um *eine* Einheit ändert und deshalb *ein* Mol Chrom links und rechts in der Gleichung stehen muss; da aber im $Cr_2O_7^{2-}$-Ion bereits zwei Chrom-Atome enthalten sind, ist nur ein halbes Mol davon zu nehmen. Entsprechendes gilt für das Chlor: links und rechts müssen je drei Mol Chlor stehen, denn die Oxidationszahl der Chrom-Atome ändert sich um drei Einheiten; da das Cl_2-Molekül bereits zwei Chlor-Atome enthält, sind $\frac{3}{2}$ Mol davon zu nehmen. Durch Multiplikation der Gleichung mit 2 kann man die Brüche loswerden:

$$Cr_2O_7^{2-} + 6\,Cl^- \rightarrow 2\,Cr^{3+} + 3\,Cl_2$$

Um Redox-Gleichungen zu formulieren, geht man in drei Schritten vor:

1. Reaktanden und Produkte, die an der Reduktion und Oxidation beteiligt sind, sind als erstes alle anzugeben; für sie werden die betreffenden Oxidationszahlen ermittelt.
2. Das Zahlenverhältnis, in dem Reduktionsmittel und Oxidationsmittel miteinander reagieren, wird bestimmt, indem die Oxidationszahl-Zunahme und die Oxidationszahl-Abnahme balanciert werden.
3. Die Summe der Ionenladungen und die Anzahl anderer Atome auf beiden Seiten der Gleichung wird ausgeglichen. Um die Ionenladungen in wässriger Lösung auszugleichen, dienen H^+- und OH^--Ionen.

Die Gleichung ist noch nicht vollständig; auf der linken Seite summieren sich die Ionenladungen auf 8–, auf der rechten Seite auf 6+. Zum Ausgleich fügen wir auf der linken Seite 14 positive Ladungsträger, d. h. 14 H^+-Ionen hinzu. Die 14 Wasserstoff-Atome tauchen dann auf der rechten Seite in 7 H_2O-Molekülen auf:

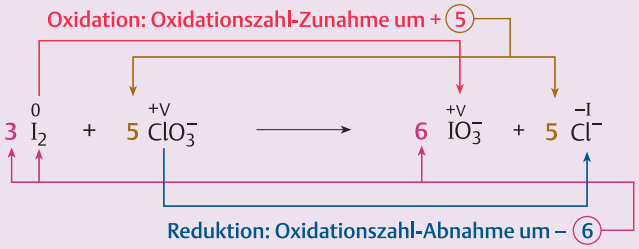
$$14\,H^+ + Cr_2O_7^{2-} + 6\,Cl^- \rightarrow 2\,Cr^{3+} + 3\,Cl_2 + 7\,H_2O$$

Die Gleichung ist damit vollständig ausgeglichen. Zur Kontrolle zählen wir die Anzahl der Sauerstoff-Atome auf jeder Seite der Gleichung; sie muss automatisch übereinstimmen.

Wir hätten die Gleichung auch ausgleichen können, indem wir auf der rechten Seite 14 negative Ladungsträger, d. h. 14 OH^--Ionen, und links 7 H_2O-Moleküle hinzugefügt hätten. Die Wahl, ob man den Ausgleich der Ionenladungen mit H^+- oder OH^--Ionen besorgt, hängt von den tatsächlichen Reaktionsbedingungen ab. Bei Reaktionen, die in saurer Lösung stattfinden, nehmen wir H^+-Ionen; bei Reaktionen, die in basischer Lösung stattfinden, nehmen wir OH^--Ionen (die Begriffe sauer und basisch werden im nächsten Abschnitt, sowie in den Kapiteln 18 und 19 erläutert).

Beispiel 15.4 Reaktion in saurer Lösung

I_2 und ClO_3^- (Chlorat) reagieren unter Bildung von IO_3^- (Iodat) und Cl^-:



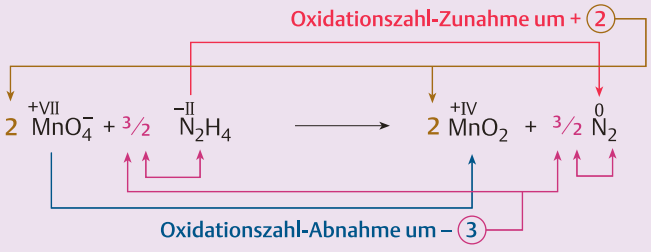
Links sind 5–, rechts 11– Ionenladungen vorhanden. Ausgleich durch Zusatz von 6 H^+ auf der rechten und 3 H_2O auf der linken Seite:

$$3\,H_2O + 3\,I_2 + 5\,ClO_3^- \rightarrow 6\,IO_3^- + 5\,Cl^- + 6\,H^+$$

Kontrolle: je 18 O-Atome links und rechts.

Beispiel 15.5 Reaktion in basischer Lösung

MnO_4^- (Permanganat) und Hydrazin (N_2H_4) reagieren zu Mangandioxid (MnO_2) und N_2:



•••

Links sind 2– Ionenladungen vorhanden, rechts keine. Ausgleich durch Zusatz von 2 OH^- rechts, außerdem Zusatz von H_2O rechts, um alle H-Atome des N_2H_4 zu berücksichtigen:

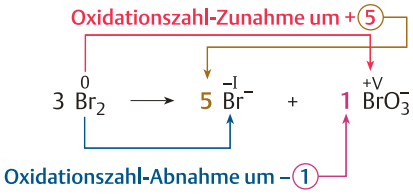
$$2\,MnO_4^- + \tfrac{3}{2}N_2H_4 \rightarrow 2\,MnO_2 + \tfrac{3}{2}N_2 + 2\,OH^- + 2\,H_2O$$

Kontrolle: je 8 O-Atome links und rechts. Um die Brüche loszuwerden, kann die ganze Gleichung noch mit 2 multipliziert werden.

Eine **Disproportionierung** ist eine Redox-Reaktion, bei der ein Element gleichzeitig oxidiert und reduziert wird und aus einer Verbindung zwei Produkte entstehen. Zum Beispiel disproportioniert Brom in basischer Lösung zu Bromid und Bromat:

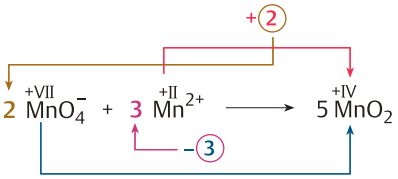
$$Br_2 \rightarrow Br^- + BrO_3^-$$

Die Aufstellung der Gleichung erfolgt nach dem gleichen Verfahren. Gemäß nebenstehendem Schema müssen Bromid- und Bromat-Ionen im Verhältnis 5 zu 1 entstehen; dafür werden insgesamt 3 Mol Br_2-Moleküle benötigt. Rechts stehen 6– Ladungen, zum Ausgleich fügen wir 6 OH^- auf der linken und 3 H_2O auf der rechten Seite hinzu. Die Zahl der O-Atome links und rechts muss automatisch stimmen:



$$6\,OH^- + 3\,Br_2 \rightarrow 5\,Br^- + BrO_3^- + 3\,H_2O$$

Das Gegenstück zur Disproportionierung ist die **Komproportionierung**, bei der zwei Verbindungen unter Bildung von einem Produkt reagieren, wiederum unter Oxidation und Reduktion desselben Elements. Permanganat-Ionen (MnO_4^-) komproportionieren zum Beispiel mit Mn^{2+}-Ionen in basischer Lösung zu Mangandioxid (MnO_2). Nachdem gemäß nebenstehendem Schema die Anzahl der übergehenden Elektronen ausgeglichen ist, werden zum Ausgleich der Ionenladungen noch 4 OH^--Ionen auf der linken Seite benötigt:

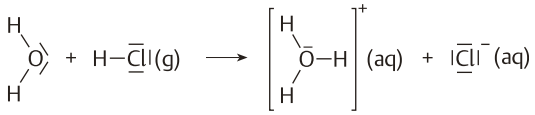


$$4\,OH^- + 2\,MnO_4^- + 3\,Mn^{2+} \rightarrow 5\,MnO_2 + 2\,H_2O$$

15.4 Arrhenius-Säuren und -Basen

Verschiedene Definitionen für die Begriffe Säure und Base werden in Kapitel 18 (S. 279) behandelt. Wir stellen hier nur das älteste Konzept vor, das auf Arrhenius zurückgeht.

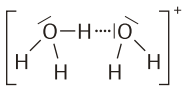
Eine **Säure** ist eine Substanz, die unter Bildung von H_3O^+-Ionen dissoziiert, wenn sie in Wasser gelöst wird, zum Beispiel:



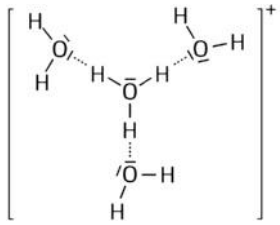
Reines Chlorwasserstoff-Gas besteht aus HCl-Molekülen. In Wasser gelöst, wird das H^+-Ion, das nichts anderes als ein Proton ist, stärker von einem Elektronenpaar am O-Atom eines Wasser-Moleküls angezogen. Das Proton wird vom HCl-Molekül abgespalten und auf das Wasser-Molekül übertragen. Es entsteht ein **Oxonium-Ion**, H_3O^+, und ein Cl^--Ion.

Jedes Ion ist in wässriger Lösung hydratisiert, was durch das Symbol (aq) hinter der Formel des Ions zum Ausdruck gebracht wird. Die Zahl der Wasser-Moleküle, die ein Ion umgeben, ist häufig unbekannt und außerdem veränderlich. Das H^+-Ion ist jedoch ein besonderer Fall. Die Ladung des H^+-Ions als

$H_5O_2^+$



$H_9O_4^+$



reines Proton wird durch keine Elektronen abgeschirmt, und verglichen zu anderen Ionen ist das H^+-Ion extrem klein. Es wird deshalb stark von einem Elektronenpaar des Wasser-Moleküls angezogen. An das H_3O^+-Ion sind weitere Wasser-Moleküle über Wasserstoff-Brücken gebunden; Spezies, die dabei auftreten, sind $H_5O_2^+$ und $H_9O_4^+$. Wegen dieser Verhältnisse ist es vielfach zweckmäßig, das hydratisierte Proton mit $H^+(aq)$ zu bezeichnen, und nicht H_3O^+ zu schreiben, das als solches oft gar nicht vorhanden ist. Der Auflösungsprozess von Chlorwasserstoff in Wasser ist dann so zu formulieren:

$$HCl(g) \rightarrow H^+(aq) + Cl^-(aq)$$

Diese Art Reaktion ist eine Säure-Dissoziation.

Nach dem Arrhenius-Konzept ist eine **Base** eine Substanz, die Hydroxid-Ionen (OH^-) enthält oder beim Lösen in Wasser hydratisierte OH^--Ionen bildet:

$$NaOH(s) \rightarrow Na^+(aq) + OH^-(aq)$$

Nur die Hydroxide der Elemente der 1. Hauptgruppe sowie $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$ und TlOH sind wasserlösliche Hydroxide. Schwerlösliche Hydroxide reagieren jedoch mit Säuren in der gleichen Art wie Basen.

Die Reaktion zwischen einer Säure und einer Base heißt **Neutralisation**. Beispiele:

$$Ba^{2+}(aq) + 2\,OH^-(aq) + 2\,H^+(aq) + 2\,Cl^-(aq) \rightarrow Ba^{2+}(aq) + 2\,Cl^-(aq) + 2\,H_2O$$
$$Fe(OH)_3(s) + 3\,H^+(aq) + 3\,NO_3^-(aq) \rightarrow Fe^{3+}(aq) + 3\,NO_3^-(aq) + 3\,H_2O$$

Bei der Neutralisation einer Lösung von Bariumhydroxid, $Ba(OH)_2$, und einer HCl-Lösung (Salzsäure) entsteht somit eine Lösung von Bariumchlorid, $BaCl_2$. Im zweiten Beispiel entsteht eine Lösung von Eisen(III)-nitrat, $Fe(NO_3)_3$. Diese Reaktionsprodukte heißen **Salze**, ihr Kation stammt von der Base, ihr Anion von der Säure. Die Netto-Ionengleichung für eine Neutralisationsreaktion ist

$$H_3O^+(aq) + OH^-(aq) \rightarrow 2\,H_2O$$

was gleichbedeutend ist mit

$$H^+(aq) + OH^-(aq) \rightarrow H_2O$$

Säuren werden als stark oder schwach klassifiziert, je nachdem, wie weit sie in wässriger Lösung dissoziieren (Tab. 15.3). **Starke Säuren** sind in verdünnter wässriger Lösung zu 100 % dissoziiert. **Schwache Säuren** sind in verdünnter wässriger Lösung nur zu einem kleineren Bruchteil dissoziiert. Essigsäure ist zum Beispiel eine schwache Säure:

$$H_2O + CH_3CO_2H(aq) \rightleftarrows H_3O^+(aq) + CH_3CO_2^-(aq)$$

Der Doppelpfeil ⇄ soll zeigen, dass die Reaktion in beiden Richtungen ablaufen kann. In einer Lösung mit $c(CH_3CO_2H)$ = 1 mol/L stellt sich ein Gleichgewicht ein, bei dem 0,4 % der CH_3CO_2H-Moleküle zu Ionen dissoziiert sind.

Alle löslichen Metallhydroxide sind starke Basen; sie bestehen bereits im festen Zustand aus Ionen. Eine wichtige schwache Base ist die wässrige Lösung von Ammoniak (NH_3):

$$NH_3(aq) + H_2O \rightleftarrows NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

Tab. 15.3 Einige Säuren in wässriger Lösung.

einprotonige Säuren		mehrprotonige Säuren	
stark			
HCl	Salzsäure	H_2SO_4	Schwefelsäure (nur die erste Dissoziation ist stark)
HBr	Bromwasserstoffsäure		
HI	Iodwasserstoffsäure		
$HClO_3$	Chlorsäure		
$HClO_4$	Perchlorsäure		
HNO_3	Salpetersäure		
schwach			
HOCl*	Hypochlorige Säure	H_2S	Schwefelwasserstoffsäure
$HClO_2$*	Chlorige Säure	H_2SO_3*	Schweflige Säure
HNO_2*	Salpetrige Säure	H_2CO_3	Kohlensäure
CH_3CO_2H	Essigsäure	H_3PO_4	Phosphorsäure (mittelstark in der ersten Dissoziation)
H_3BO_3	Borsäure **		

* als Reinsubstanz nicht isolierbar ** siehe Seite 440

Bei dieser Reaktion übernimmt das Ammoniak-Molekül ein Proton vom Wasser-Molekül unter Bildung des Ammonium- und des Hydroxid-Ions. Die Reaktion ist reversibel und läuft etwa im gleichen Ausmaß ab wie die Dissoziation von Essigsäure.

Säuren, die nur ein Proton pro Molekül abgeben können, nennen wir **einprotonig. Mehrprotonige** Säuren (s. Tab. 15.3) können mehr als ein Proton pro Molekül abgeben. Schwefelsäure (H_2SO_4) gehört zu den letzteren. Nur ein Proton wird neutralisiert, wenn 1 mol H_2SO_4 mit 1 mol NaOH reagiert. Das erhaltene Salz, $NaHSO_4$, enthält noch ein dissoziierbares Proton; das Salz wird Natriumhydrogensulfat genannt. Bei der Reaktion von 1 mol H_2SO_4 mit 2 mol NaOH entsteht das *normale Salz*, Na_2SO_4 (Natriumsulfat). Phosphorsäure (H_3PO_4) ist dreiprotonig; je nachdem, mit welcher Menge NaOH sie neutralisiert wird, erhält man die Salze NaH_2PO_4 (Natriumdihydrogenphosphat oder primäres Natriumphosphat), Na_2HPO_4 (Dinatriumhydrogenphosphat oder sekundäres Natriumphosphat) oder Na_3PO_4 (Trinatriumphosphat oder tertiäres Natriumphosphat). Salze, die noch dissoziierbare Protonen enthalten, sind *saure Salze*.

$$H_2SO_4(l) + H_2O \rightarrow H_3O^+(aq) + HSO_4^-(aq)$$
$$HSO_4^-(aq) + H_2O \rightarrow H_3O^+(aq) + SO_4^{2-}(aq)$$

$$H_3PO_4(s) + H_2O \rightarrow H_3O^+(aq) + H_2PO_4^-(aq)$$
$$H_2PO_4^-(aq) + H_2O \rightarrow H_3O^+(aq) + HPO_4^{2-}(aq)$$
$$HPO_4^{2-}(aq) + H_2O \rightarrow H_3O^+(aq) + PO_4^{3-}(aq)$$

Amphotere Verbindungen haben sowohl saure als auch basische Eigenschaften. Sie reagieren sowohl mit starken Säuren als auch mit starken Basen. Aluminiumhydroxid, $Al(OH)_3$, ist ein Beispiel.

$$Al(OH)_3 + 3\,H^+(aq) \rightarrow Al^{3+}(aq) + 3\,H_2O$$
$$Al(OH)_3 + OH^-(aq) \rightarrow Al(OH)_4^-(aq)$$

15.5 Saure und basische Oxide

Metalloxide sind **basische Oxide**. Die Oxide der Elemente der ersten Hauptgruppe sowie CaO, SrO und BaO lösen sich in Wasser unter Bildung von Hydroxiden. Diese Oxide sind ionisch aufgebaut. Beim Lösen in Wasser reagiert das Oxid-Ion mit dem Wasser zu OH^-.

$$O^{2-} + H_2O \rightarrow 2\,OH^-(aq)$$

Die Oxide und Hydroxide vieler Metalle sind dagegen in Wasser unlöslich. Oxide und Hydroxide sind chemisch verwandt. Metalloxide können genauso wie Hydroxide mit Säuren neutralisiert werden, meist auch dann, wenn sie, wie zum Beispiel Magnesiumoxid (MgO) oder Eisen(III)-oxid (Fe_2O_3), schwerlöslich sind.

$$MgO(s) + 2\,H^+(aq) \rightarrow Mg^{2+}(aq) + H_2O$$
$$Mg(OH)_2(s) + 2\,H^+(aq) \rightarrow Mg^{2+}(aq) + 2\,H_2O$$
$$Fe_2O_3(s) + 6\,H^+(aq) \rightarrow 2\,Fe^{3+}(aq) + 3\,H_2O$$

$N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2\,H^+(aq) + 2\,NO_3^-(aq)$
$SO_3 + H_2O \rightarrow H^+(aq) + HSO_4^-(aq)$
$SO_2 + H_2O \rightarrow H^+(aq) + HSO_3^-(aq)$
$CO_2 + H_2O \rightarrow H^+(aq) + HCO_3^-(aq)$

Fast alle Nichtmetalloxide sind **saure Oxide**. Viele reagieren mit Wasser unter Bildung von Säuren; man nennt sie deshalb auch **Säureanhydride**. Distickstoffpentoxid (N_2O_5) ist zum Beispiel das Säureanhydrid der Salpetersäure. In manchen Fällen (z. B. SO_2, CO_2) sind die Säuren als Reinsubstanzen instabil und zerfallen zum Oxid und Wasser, wenn man sie zu isolieren versucht; in der wässrigen Lösung können sie existenzfähig sein.

Nichtmetalloxide neutralisieren Basen, wobei die gleichen Produkte erhalten werden wie bei der Reaktion mit der entsprechenden Säure. In früheren Zeiten wurde zum Beispiel Calciumhydroxid ($Ca(OH)_2$, „Löschkalk“) als Bestandteil von Mörtel verwendet. Das Abbinden des Mörtels erfolgte über einen langen Zeitraum durch Reaktion mit Kohlendioxid aus der Luft unter Bildung von unlöslichem Calciumcarbonat ($CaCO_3$).

$Ca(OH)_2(s) + CO_2(g) \rightarrow CaCO_3(s) + H_2O$

Basische und saure Oxide reagieren miteinander; viele dieser Reaktionen sind von technischer Bedeutung. Bei der Verhüttung von Eisenerz, das SiO_2 (Sand) enthält, wird $CaCO_3$ (Kalk) zugesetzt. Das $CaCO_3$ zersetzt sich beim Erhitzen im Hochofen zu Calciumoxid (CaO) und CO_2. Das Calciumoxid, ein basisches Oxid, reagiert mit dem sauren SiO_2 zu Calciumsilicat, $CaSiO_3$, das als Schlacke abgetrennt wird.

$CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$
$CaO(s) + SiO_2(s) \rightarrow CaSiO_3(l)$

Glas wird durch Zusammenschmelzen von basischen und sauren Oxiden hergestellt. Fensterglas wird aus Kalk ($CaCO_3$), Soda (Na_2CO_3) und Quarzsand (SiO_2) hergestellt. Beim Erhitzen wird CO_2 abgespalten und die gebildeten basischen Oxide CaO und Na_2O reagieren mit dem sauren Oxid SiO_2 zu einem Natrium-Calcium-silicat. Durch Variation der eingesetzten Oxide werden Gläser unterschiedlicher Eigenschaften erhalten. Bei Zusatz von Oxiden wie FeO, Cr_2O_3, CoO oder Nd_2O_3 können zum Beispiel farbige Gläser erhalten werden (hellgrün, dunkelgrün, blau bzw. violett).

15.6 Nomenklatur von Säuren, Hydroxiden und Salzen

Die *wässrigen* Lösungen einiger Substanzen haben eigene Namen:

Fluorwasserstoff	HF(aq) Flusssäure
Chlorwasserstoff	HCl(aq) Salzsäure
Natriumhydroxid	NaOH(aq) Natronlauge
Kaliumhydroxid	KOH(aq) Kalilauge

- **Wässrige Lösungen von binären Verbindungen**, die saure Eigenschaften haben, können durch Anhängen der Endung *-säure* an den Namen der Verbindung bezeichnet werden:

  HBr(aq) Bromwasserstoffsäure

- **Metallhydroxide** werden nach den in Abschnitt 7.8 (S. 112) genannten Regeln benannt:

  $Mg(OH)_2$ Magnesiumhydroxid $Fe(OH)_2$ Eisen(II)-hydroxid

- **Salze von binären Säuren** erhalten die Endung *-id*. Die Nomenklatur folgt den Regeln von Abschnitt 7.8.
- **Ternäre Säuren** sind aus drei Elementen zusammengesetzt. Wenn Sauerstoff beteiligt ist, spricht man von *Oxosäuren*. Die Regeln zur systematischen Nomenklatur wurden 2005 geändert. Bis 2005 galt: zuerst wird die Zahl der Sauerstoff-Atome mit oxo- benannt, gefolgt vom deutschen Namen des Zentralatoms, gefolgt von der Endung *-säure* und der Oxidationszahl des Zentralatoms. Bei Oxosäuren wurde häufig auf die Bezeichnung der Sauerstoff-Atome verzichtet. Seit 2005 sollen Namen mit der Endung -säure vermieden werden. Die Bezeichnung soll derjenigen von Komplexverbindungen entsprechen (Abschnitt 30.3, S. 482): es wird die Zahl der Hydroxid-Gruppen mit der Endung -o und die der Sauerstoff-Atome (oxido-) genannt, gefolgt vom deutschen Namen des Zentralatoms. Gegen die Weiterverwendung der gebräuchlichen historischen Namen bei altbekannten Säuren gibt es keine Einwände:

	systematischer Name ab 2005	systematischer Name bis 2005	systematisch bis 2005 (gekürzt)	gebräuchlicher (historischer) Name
HOCl	Hydroxidochlor	(Mon-)Oxochlorsäure(I)	Chlorsäure(I)	Hypochlorige Säure
$HClO_2$	Hydroxidooxidochlor	Dioxochlorsäure(III)	Chlorsäure(III)	Chlorige Säure
$HClO_3$	Hydroxidodioxidochlor	Trioxochlorsäure(V)	Chlorsäure(V)	Chlorsäure
$HClO_4$	Hydroxidotrioxidochlor	Tetroxochlorsäure(VII)	Chlorsäure(VII)	Perchlorsäure
HIO_4	Hydroxidotrioxidoiod	Tetroxoiodsäure(VII)	–	Periodsäure
H_5IO_6	Pentahydroxidooxidoiod	Hexoxoiodsäure(VII)	–	Orthoperiodsäure
H_2SO_3	Dihydroxidooxidoschwefel	Trioxoschwefelsäure(IV)	Schwefelsäure(IV)	Schweflige Säure
H_2SO_4	Dihydroxidodioxidoschwefel	Tetroxoschwefelsäure(VI)	Schwefelsäure(VI)	Schwefelsäure
HNO_2	Hydroxidooxidostickstoff	Dioxostickstoffsäure(III)	–	Salpetrige Säure
HNO_3	Hydroxidodioxidostickstoff	Trioxostickstoffsäure(V)	–	Salpetersäure

Eine Alternative sind Hydrogen-Namen, bei denen die H-Atome wie die Kationen eines Salzes aufgefaßt werden. Dies bietet sich an, wenn H^+-Ionen dissoziiert sind, wenn nicht bekannt ist, wie die H-Atome gebunden sind, und bei Säuren, die keinen Sauerstoff enthalten:

H_2MnO_4 Dihydrogen(tetraoxidomanganat). Klammern nicht weglassen!
HBF_4 Hydrogen(tetrafluoridoborat); bis 2005: Tetrafluoroborsäure

- Die Namen der **Anionen von ternären Säuren** werden wie die Namen der Säuren gebildet, jedoch unter Verwendung des lateinischen Namens für das Zentralatom und mit der Endung *-at*, seit 2005 gefolgt von der Ladung des Ions in Klammern. Bei den nach wie vor gebräuchlichen historischen Namen erhalten die Anionen von Säuren, die mit *-ige* bezeichnet werden, die Endung *-it*:

	systematischer Name ab 2005	systematischer Name bis 2005	systematisch bis 2005 (gekürzt)	gebräuchlicher (historischer) Name
OCl^-	Chloridooxigenat(1–)	(Mon-)Oxochlorat(I)	Chlorat(I)	Hypochlorit
ClO_2^-	Dioxidochlorat(1–)	Dioxochlorat(III)	Chlorat(III)	Chlorit
ClO_3^-	Trioxidochlorat(1–)	Trioxochlorat(V)	Chlorat(V)	Chlorat
ClO_4^-	Tetraoxidochlorat(1–)	Tetroxochlorat(VII)	Chlorat(VII)	Perchlorat
IO_4^-	Tetraoxidoiodat(1–)	Tetroxoiodat(VII)	–	Periodat
IO_6^{5-}	Hexaoxidoiodat(5–)	Hexoxoiodat(VII)	–	Orthoperiodat
SO_3^{2-}	Trioxidosulfat(2–)	Trioxosulfat(IV)	Sulfat(IV)	Sulfit
SO_4^{2-}	Tetraoxidosulfat(2–)	Tetroxosulfat(VI)	Sulfat(VI)	Sulfat
NO_2^-	Dioxidonitrat(1–)	Dioxonitrat(III)	Nitrat(III)	Nitrit
NO_3^-	Trioxidonitrat(1–)	Trioxonitrat(V)	Nitrat(V)	Nitrat
BF_4^-	Tetrafluoridoborat(1–)	Tetrafluoroborat(III)	Tetrafluoroborat	–

- **Salze** werden durch Kombination des Namens von Kation und Anion bezeichnet, wobei deren Anzahl gegebenenfalls durch ein vorgesetztes griechisches Zahlwort angegeben wird. Wasserstoff-Atome werden mit dem Namen Hydrogen wie Kationen behandelt oder durch das Präfix Hydroxido- berücksichtigt:

	systematischer Name	systematischer Name (gekürzt)	gebräuchlicher (historischer) Name
$NaClO_4$	Natriumtetraoxidochlorat(1–) oder Natriumtetraoxidochlorat(VII)	Natriumchlorat(VII)	Natriumperchlorat
$Fe_2(SO_4)_3$	Eisen(3+)-tetraoxidosulfat(2–) oder Eisen(III)tetraoxidosulfat(VI)	Eisen(III)-sulfat(VI)	Eisen(III)-sulfat
K_2HPO_4	Dikaliumhydroxidotrioxidophosphat oder Dikaliummonohydrogentetraoxidophosphat(V)	Dikaliumhydrogenphosphat(V)	Dikaliumhydrogenphosphat

Bei manchen sauren Salzen werden gelegentlich historische Namen mit der Vorsilbe *bi-* verwendet:
HCO_3^- Bicarbonat (Hydrogencarbonat)
HSO_3^- Bisulfit (Hydrogensulfit)
Diese veralteten Namen sollen nicht mehr verwendet werden.

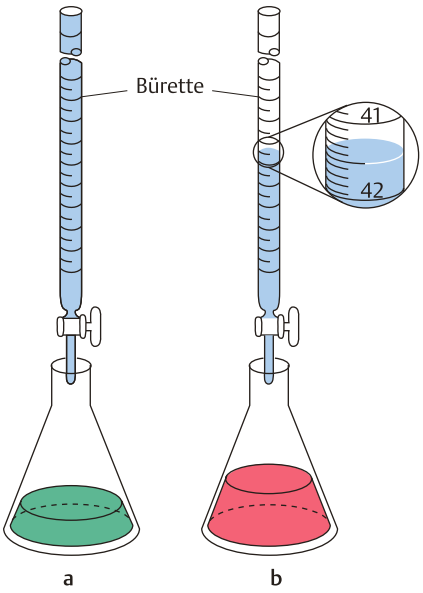


Abb. 15.1 Durchführung einer Titration.
a Die zu bestimmende Probe befindet sich im Kolben zusammen mit etwas Indikator, in der Bürette ist eine Lösung bekannter Konzentration.
b Aus der Bürette wurde so viel Lösung in den Kolben gegeben, bis der Indikator gerade zum Farbumschlag gekommen ist.

15.7 Volumetrische Analyse

Eine **volumetrische Analyse** dient zur quantitativen Mengenbestimmung einer Substanz. Dabei kommt es auf die genaue Messung des Volumens einer Lösung an. Zu diesem Zweck wird eine **Titration** durchgeführt (Abb. 15.1). Eine Vorgehensweise ist die, der zu bestimmenden Lösung eine Lösung bekannter Konzentration zuzufügen, bis die Reaktion zwischen den gelösten Stoffen vollständig abgelaufen ist. Die Lösung mit der bekannten Konzentration befindet sich in einer *Bürette*, an deren unterem Ende sich ein Hahn befindet, der es erlaubt, die Lösung in kontrollierter Menge ausfließen zu lassen. Ein abgemessenes Volumen der zu bestimmenden Lösung oder eine abgewogene Masse der unbekannten festen Probe, in Wasser gelöst, wird in den Kolben unter der Bürette gegeben, dann lässt man die Lösung aus der Bürette langsam hinzufließen bis der Endpunkt der Reaktion erreicht ist.

Um den genauen Endpunkt oder **Äquivalenzpunkt** zu erkennen, gibt es verschiedene Messmethoden. Man kann der Lösung eine geringe Menge eines Indikators zusetzen, der die Eigenschaft hat, beim Erreichen des Äquivalenzpunkts plötzlich die Farbe der Lösung umschlagen zu lassen. Aus dem verbrauchten Lösungsvolumen aus der Bürette kann die Menge in der unbekannten Probe berechnet werden.

Drei bei volumetrischen Analysen häufig ausgenutzte Reaktionstypen werden in den folgenden drei Beispielen illustriert. Die Funktionsweise von Indikatoren wird in Abschnitt 19.3 (S. 298), Einzelheiten zum Ablauf von Titrationen werden in den Abschnitten 19.7 (S. 306), 20.2 (S. 314) und 22.10 (S. 355) behandelt.

Beispiel 15.6 Säure-Base-Titration B

25,00 g Essig, der Essigsäure (CH_3CO_2H) enthält, wird zusammen mit einigen Tropfen des Indikators Phenolphthalein in einen Kolben gegeben. Eine Lösung von Natronlauge (NaOH in Wasser) mit einer Konzentration von $c(OH^-) = 0{,}4600$ mol/L wird aus einer Bürette bis zum Farbumschlag des Indikators von farblos nach rot hinzugegeben. Die ablaufende Reaktion ist die Neutralisation einer Säure mit einer Base:

$$OH^-(aq) + CH_3CO_2H(aq) \rightarrow CH_3CO_2^-(aq) + H_2O$$

Es mögen 37,50 mL der NaOH-Lösung verbraucht worden sein. Wie viel Prozent Essigsäure enthält der Essig?

•••

Der Reaktionsgleichung gemäß wird ein Mol OH^--Ionen von einem Mol Essigsäure verbraucht. Die Stoffmenge Essigsäure ist:

$$n(CH_3CO_2H) = n(OH^-) = c(OH^-) \cdot V(OH^-\text{-Lös.})$$
$$= 0{,}4600\ \text{mmol/mL} \cdot 37{,}50\ \text{mL} = 17{,}25\ \text{mmol}$$

Das entspricht einer Masse von

$$m(CH_3CO_2H) = M(CH_3CO_2H) \cdot n(CH_3CO_2H)$$
$$= 60{,}05\ \text{mg/mmol} \cdot 17{,}25\ \text{mmol} = 1036\ \text{mg}$$

Die Prozentkonzentration des Essigs ist dann

$$\frac{1{,}036\ \text{g}}{25{,}00\ \text{g}} \cdot 100\ \% = 4{,}144\ \% = 4{,}144\ \text{cg/g}$$

Beispiel 15.7 Fällungstitration

Die unbekannte Konzentration von Cl^--Ionen in einer Lösung soll bestimmt werden. Genau 10,00 mL der Lösung werden in einen Kolben gegeben, durch Zusatz von reinem Wasser wird das Volumen auf eine gut handzuhabende Menge vergrößert und einige Tropfen Kaliumchromat-Lösung (K_2CrO_4), das als Indikator dient, werden zugesetzt. Aus der Bürette lässt man eine Silbernitrat-Lösung ($AgNO_3$) mit einer Konzentration von $c(Ag^+)$ = 0,1050 mol/L zufließen; dabei läuft folgende Fällungsreaktion ab:

$$Cl^-(aq) + Ag^+(aq) \rightarrow AgCl(s)$$

Solange Cl^--Ionen in nennenswerter Menge vorhanden sind, werden die zugesetzten Ag^+-Ionen unter Fällung des schwerlöslichen, weißen Silberchlorids (AgCl) verbraucht. Nachdem die Cl^--Ionen verbraucht sind, bildet sich das ebenfalls schwerlösliche, rote Silberchromat (Ag_2CrO_4):

$$2\,Ag^+(aq) + CrO_4^{2-}(aq) \rightarrow Ag_2CrO_4(s)$$

Das Auftreten der roten Farbe zeigt den Endpunkt der Titration an; dazu mögen V = 30,20 mL der $AgNO_3$-Lösung verbraucht worden sein.

Wir berechnen zunächst, welche Stoffmenge Ag^+-Ionen zugesetzt wurde:

$$n(Ag^+) = c(Ag^+) \cdot V(Ag^+\text{-Lös.})$$
$$= 0{,}1050\ \text{mmol/mL} \cdot 30{,}20\ \text{mL} = 3{,}171\ \text{mmol}$$

Der Reaktionsgleichung entsprechend reagiert ein Mol Ag^+-Ionen mit einem Mol Cl^--Ionen. Die unbekannte Lösung enthielt somit 3,171 Millimol Cl^--Ionen in 10,00 mL. 3,171 Millimol entsprechen einer Masse von

$$m(Cl^-) = M(Cl^-) \cdot n(Cl^-)$$
$$= 35{,}453\ \text{mg/mmol} \cdot 3{,}171\ \text{mmol} = 112{,}4\ \text{mg}$$

Bei einer Dichte der Lösung von ρ = 1,01 g/mL ist die Prozentkonzentration der Lösung

$$\frac{0{,}1124\ \text{g}}{10{,}00\ \text{mL} \cdot 1{,}01\ \text{g/mL}} \cdot 100\ \% = 1{,}113\ \% = 1{,}113\ \text{cg/g}$$

Beispiel 15.8 Redox-Titration

0,4308 g einer Probe eines Eisenerzes werden in Säure gelöst, wobei Fe^{2+}-Ionen entstehen. Diese Lösung wird mit einer Lösung von Kaliumpermanganat titriert, die eine Konzentration von $c(MnO_4^-)$ = 0,02496 mol/L hat. Bei der Redox-Reaktion werden die tiefvioletten Permanganat-Ionen zu fast farblosen Mn^{2+}(aq)-Ionen reduziert:

$$8\,H^+ + 5\,Fe^{2+} + MnO_4^- \rightarrow 5\,Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4\,H_2O$$

Die aus der Bürette zufließende Permanganat-Lösung wird sofort entfärbt, solange Fe^{2+}-Ionen vorhanden sind. Der Endpunkt ist erreicht, wenn die Entfärbung ausbleibt. Es mögen 27,35 mL der Permanganat-Lösung verbraucht worden sein. Wie viel Prozent Eisen enthält das Erz?

Die verbrauchte Stoffmenge Permanganat ist

$$n(MnO_4^-) = c(MnO_4^-) \cdot V(MnO_4^-\text{-Lös:})$$
$$= 0{,}02496\ \text{mmol/mL} \cdot 27{,}35\ \text{mL} = 0{,}6827\ \text{mmol}$$

Nach der Reaktionsgleichung kommen 5 Millimol Fe^{2+}-Ionen auf 1 Millimol MnO_4^--Ionen:

$$n(Fe^{2+}) = 5 \cdot n(MnO_4^-) = 3{,}4135\ \text{mmol}$$

Die Masse Eisen in der Probe ist dann

$$m(Fe^{2+}) = M(Fe^{2+}) \cdot n(Fe^{2+})$$
$$= 55{,}85\ \text{mg/mmol} \cdot 3{,}4135\ \text{mmol} = 190{,}6\ \text{mg}$$

Der Eisengehalt des Erzes ist

$$\frac{190{,}6\ \text{mg}}{430{,}8\ \text{mg}} \cdot 100\ \% = 44{,}24\ \% = 44{,}24\ \text{cg/g}$$

15

15.8 Äquivalentmasse und Äquivalentkonzentration

Wie in den Beispielen 15.6 bis 15.8 gezeigt, kommt es bei den Lösungen in der Bürette darauf an, die Konzentration der reagierenden Teilchen zu kennen (OH^--Ionen in Beispiel 15.6; Cl^--Ionen in Beispiel 15.7; Elektronen bei der Redoxreaktion in Beispiel 15.8). Die Stoffmengenkonzentration des gelösten Stoffes entspricht nicht immer der Stoffmengenkonzentration der Teilchen, auf die es bei der Reaktion ankommt.

Im Beispiel 15.8 nimmt 1 mol MnO_4^--Ionen 5 mol Elektronen auf (die Oxidationszahl des Mangans geht von +VII auf +II zurück).

Dividiert man die Molmasse des Permanganats durch 5, so erhält man die **molare Äquivalentmasse** des Permanganats bezüglich der Reduktion zum Mn^{2+}-Ion. Die *relative Äquivalentmasse* ist die entsprechende Masse in Atommasseneinheiten. Die **Äquivalentzahl** z ist die Zahl der für die Reaktion maßgeblichen Teilchen pro Reagenzteilchen, im Falle des Permanganats also z = 5. Allgemein gilt:

$$\text{relative Äquivalentmasse} = \frac{\text{relative Formelmasse}}{z}$$

wobei z von der Art der betrachteten Reaktion abhängt. Ein Mol Äquivalent-Teilchen (kurz: *ein Äquivalent*) ist der Bruchteil $1/z$ eines Mols Reagenzteilchen.

Bei *Neutralisationsreaktionen* kommt es auf die Zahl der verfügbaren H^+- oder OH^--Ionen an. Die Äquivalentzahl einer Säure ist gleich der Zahl der

verfügbaren H^+-Ionen pro Molekül Säure; für eine zweiprotonige Säure wie H_2SO_4 ist $z = 2$. Bei Basen ist die Äquivalentzahl gleich der Zahl der OH^--Ionen pro Formeleinheit der Base, zum Beispiel $z = 2$ für $Ca(OH)_2$.

Bei *Redoxreaktionen* ist die Äquivalentzahl gleich der Gesamtdifferenz der Oxidationszahlen (Gesamtzahl der aufgenommenen oder abgegebenen Elektronen). Für die Teilreaktion

$$6\,e^- + 14\,H^+ + \overset{+VI}{Cr_2O_7^{2-}} \rightarrow 2\,\overset{+III}{Cr^{3+}} + 7\,H_2O$$

ist $z = 6$, da das $Cr_2O_7^{2-}$-Ion 6 Elektronen aufnimmt (Änderung der Oxidationszahl um drei Einheiten für jedes der zwei Cr-Atome). Die molare Äquivalentmasse von Kaliumdichromat ($K_2Cr_2O_7$) ist gleich der Molmasse dieser Verbindung geteilt durch 6.

Die **Äquivalentkonzentration** (früher *Normalität* genannt) ist die Stoffmengenkonzentration bezogen auf Äquivalente, d. h. die Anzahl der Mole von Äquivalentteilchen pro Liter Lösung. Schwefelsäure hat bezüglich der H^+-Ionen eine Äquivalentzahl von $z = 2$. Für eine Lösung von Schwefelsäure mit einer Äquivalentkonzentration von 0,1 mol/L schreiben wir $c(\frac{1}{2}H_2SO_4) = 0{,}1$ mol/L. Diese Lösung hat eine H^+-Ionenkonzentration von $c(H^+) = 0{,}1$ mol/L und eine Stoffmengenkonzentration von $c(H_2SO_4) = 0{,}1/z$ mol/L = 0,05 mol/L. Für eine $Cr_2O_7^{2-}$-Lösung, die unter Reduktion zu Cr^{3+}-Ionen 1 mol Elektronen pro Liter aufnehmen soll, schreiben wir $c(\frac{1}{6}Cr_2O_7^{2-}) = 1$ mol/L; die Stoffmengenkonzentration dieser Lösung ist $c(Cr_2O_7^{2-}) = \frac{1}{6}$ mol/L.

Beispiel 15.9

Wie viel Gramm Calciumhydroxid muss man einwiegen, um einen Liter einer Lösung mit $c(OH^-) = 0{,}01$ mol/L herzustellen? Wie viel Milliliter der Lösung benötigt man, um 2,0 mL Salzsäure mit $c(HCl) = 0{,}250$ mol/L zu neutralisieren?

Bezüglich der OH^--Ionen ist für $Ca(OH)_2$ $z = 2$. Eine Lösung mit der Äquivalentkonzentration $c(\frac{1}{2}Ca(OH)_2) = 0{,}01$ mol/L enthält 0,005 mol $Ca(OH)_2$ in einem Liter Lösung.

Die benötigte Masse $Ca(OH)_2$ für einen Liter Lösung ist:

$$m(Ca(OH)_2) = n(Ca(OH)_2) \cdot M(Ca(OH)_2)$$
$$= 0{,}005\ \text{mol} \cdot 74{,}10\ \text{g/mol} = 0{,}3705\ \text{g}$$

2,0 mL der Salzsäure enthalten eine Stoffmenge von H^+-Ionen von:

$$n(H^+) = V(HCl) \cdot c(H^+) = 2{,}0\ \text{mL} \cdot 0{,}250\ \text{mmol/mL} = 0{,}500\ \text{mmol}$$

Die entsprechende Stoffmenge OH^--Ionen $n(OH^-) = n(H^+)$ ist enthalten in einem Lösungsvolumen von:

$$V(Ca(OH)_2) = \frac{n(OH^-)}{c(OH^-)} = \frac{0{,}500\ \text{mmol}}{0{,}01\ \text{mmol/mL}} = 50{,}0\ \text{mL}$$

Übungsaufgaben

(Lösungen s. S. 646)

Ionen-, Redox- und Säure-Base-Gleichungen

15.1 Formulieren Sie Netto-Ionengleichungen für folgende Reaktionen:

a. $Fe(OH)_3 + H_3PO_4$
b. $Hg_2CO_3 + HCl$
c. $BaS + ZnSO_4$
d. $Pb(NO_3)_2 + H_2S$
e. $Mg(NO_3)_2 + Ba(OH)_2$
f. $ZnS + HCl$
g. $PbCO_3 + HI$
h. $Na_2SO_4 + Ba(OH)_2$
i. $Cd(CH_3CO_2)_2 + K_2S$

15.2 Geben Sie die Oxidationszahl an für:

a. U in U_2Cl_{10}
b. Bi in BiO^+
c. V in $Na_6V_{10}O_{28}$
d. Sn in K_2SnO_3
e. Ta in $Ta_6O_{19}^{8-}$
f. Ti in $K_2Ti_2O_5$
g. B in $Mg(BF_4)_2$
h. Te in Cs_2TeF_8
i. W in $K_2W_4O_{13}$
j. N in N_2H_4
k. N in H_2NOH
l. S in $S_2O_5Cl_2$
m. P in $Na_3P_3O_9$
n. N in CaN_2O_2
o. Xe in XeO_6^{4-}
p. Ta in $TaOCl_3$
q. Sb in $Ca_2Sb_2O_7$
r. B in B_2Cl_4
s. Te in H_6TeO_6
t. U in UO_2^{2+}
u. Br in BrF_6^-

15.3 Identifizieren Sie bei folgenden Reaktionen das Oxidations- und das Reduktionsmittel sowie die Spezies, die reduziert und die oxidiert wird:

a. $Zn + Cl_2 \rightarrow ZnCl_2$
b. $2\ ReCl_5 + SbCl_3 \rightarrow 2\ ReCl_4 + SbCl_5$
c. $Mg + CuCl_2 \rightarrow MgCl_2 + Cu$
d. $2\ NO + O_2 \rightarrow 2\ NO_2$
e. $WO_3 + 3\,H_2 \rightarrow W + 3\,H_2O$
f. $Cl_2 + 2\ Br^- \rightarrow 2\ Cl^- + Br_2$
g. $Zn + 2\,H^+(aq) \rightarrow Zn^{2+} + H_2$
h. $OF_2 + H_2O \rightarrow O_2 + 2\ HF$

15.4 Vervollständigen Sie folgende Gleichungen für Redoxreaktionen, die in saurer wässriger Lösung ablaufen:

a. $Cr_2O_7^{2-} + H_2S \rightarrow Cr^{3+} + S$
b. $P_4 + HOCl \rightarrow H_3PO_4 + Cl^-$
c. $Cu + NO_3^- \rightarrow Cu^{2+} + NO$
d. $PbO_2 + I^- \rightarrow PbI_2 + I_2$
e. $ClO_3^- + I^- \rightarrow Cl^- + I_2$
f. $Zn + NO_3^- \rightarrow Zn^{2+} + NH_4^+$
g. $H_3AsO_3 + BrO_3^- \rightarrow H_3AsO_4 + Br^-$
h. $H_2SeO_3 + H_2S \rightarrow Se + HSO_4^-$
i. $ReO_2 + Cl_2 \rightarrow HReO_4 + Cl^-$
j. $AsH_3 + Ag^+ \rightarrow As_4O_6 + Ag$
k. $Mn^{2+} + BiO_3^- \rightarrow MnO_4^- + Bi^{3+}$
l. $NO + NO_3^- \rightarrow N_2O_4$
m. $MnO_4^- + HCN + I^- \rightarrow Mn^{2+} + ICN$
n. $Zn + H_2MoO_4 \rightarrow Zn^{2+} + Mo^{3+}$
o. $IO_3^- + N_2H_4 \rightarrow I^- + N_2$
p. $S_2O_3^{2-} + IO_3^- + Cl^- \rightarrow SO_4^{2-} + ICl_2^-$
q. $Se + BrO_3^- \rightarrow H_2SeO_3 + Br^-$
r. $H_5IO_6 + I^- \rightarrow I_2$
s. $As_2S_3 + ClO_3^- \rightarrow H_3AsO_4 + S + Cl^-$
t. $XeO_3 + I^- \rightarrow Xe + I_3^-$

15.5 Vervollständigen Sie folgende Gleichungen für Redoxreaktionen, die in basischer wässriger Lösung ablaufen:

a. $ClO_2^- \rightarrow ClO_2 + Cl^-$
b. $MnO_4^- + I^- \rightarrow MnO_4^{2-} + IO_4^-$
c. $P_4 \rightarrow H_2PO_2^- + PH_3$
d. $OC(NH_2)_2 + OBr^- \rightarrow CO_3^{2-} + N_2 + Br^-$
e. $Mn(OH)_2 + O_2 \rightarrow Mn(OH)_3$
f. $Cl_2 \rightarrow ClO_3^- + Cl^-$
g. $S^{2-} + I_2 \rightarrow SO_4^{2-} + I^-$
h. $CN^- + MnO_4^- \rightarrow OCN^- + MnO_2$
i. $Au + CN^- + O_2 \rightarrow Au(CN)_2^-$
j. $Si \rightarrow SiO_3^{2-} + H_2$
k. $Cr(OH)_3 + OBr^- \rightarrow CrO_4^{2-} + Br^-$
l. $I_2 + Cl_2 \rightarrow H_3IO_6^{2-} + Cl^-$
m. $Al \rightarrow Al(OH)_4^- + H_2$
n. $Al + NO_3^- \rightarrow Al(OH)_4^- + NH_3$
o. $Ni^{2+} + Br_2 \rightarrow NiO(OH) + Br^-$
p. $S \rightarrow SO_3^{2-} + S^{2-}$
q. $S^{2-} + HO_2^- \rightarrow SO_4^{2-}$

15.6 Vervollständigen Sie folgende Redoxgleichungen, die *nicht* in wässriger Lösung, sondern in der Schmelze oder in der Gasphase ablaufen:

a. $Cr_2O_3 + NO_3^- + CO_3^{2-} \rightarrow CrO_4^{2-} + NO_2^- + CO_2$
b. $Ca_3(PO_4)_2 + C + SiO_2 \rightarrow P_4 + CaSiO_3 + CO$
c. $Mn_3O_4 + Na_2O_2 \rightarrow Na_2MnO_4 + Na_2O$
d. $NH_3(g) + O_2(g) \rightarrow NO(g) + H_2O(g)$

15.7 Vervollständigen Sie folgende Gleichungen von Neutralisationsreaktionen:

a. $OH^- + HSO_4^- \rightarrow$
b. $OH^- + H_3PO_4 \rightarrow HPO_4^{2-}$
c. $OH^- + H_3PO_4 \rightarrow H_2PO_4^-$
d. $H^+ + Fe(OH)_3 \rightarrow$

15.8 Welche Formeln haben die Säureanhydride von:

a. $HClO_4$
b. H_2SO_3
c. H_3BO_3
d. HNO_2
e. HIO_3

15.9 Welche Namen haben:

a. $HBrO_3$
b. HNO_3
c. $KHSO_3$
d. $Cu(ClO_3)_2$
e. HBr(aq)
f. $NaNO_2$
g. H_3BO_3
h. $KSbF_6$

15.10 Welche Formeln haben:

a. Eisen(III)-phosphat
b. Magnesiumperchlorat
c. Kaliumdihydrogenphosphat
d. Nickel(II)-nitrat
e. Hypoiodige Säure
f. Dinatriumtrioxidosulfat(2–)

Volumetrische Analyse

15.11 Welche Stoffmengenkonzentration hat eine H_2SO_4-Lösung, wenn 25,00 mL davon mit 32,15 mL einer NaOH-Lösung mit c(NaOH) = 0,6000 mol/L neutralisiert werden?

15.12 Welche Stoffmengenkonzentration hat eine $Ba(OH)_2$-Lösung, wenn 25,00 mL davon mit 15,27 mL einer Salzsäure-Lösung mit c(HCl) = 0,1000 mol/L neutralisiert werden?

15.13 1,250 g einer Probe von $Mg(OH)_2$, die mit $MgCl_2$ verunreinigt ist, werden von 29,50 mL Salzsäure mit c(HCl) = 0,6000 mol/L neutralisiert. Wie viel Massenprozent $Mg(OH)_2$ enthält die Probe?

15.14 Kaliumhydrogenphthalat ($KHC_8H_4O_4$) ist eine einprotonige Säure. Eine Probe von 1,46 g von unreinem $KHC_8H_4O_4$ erfordert 34,3 mL Natronlauge mit $c(OH^-)$ = 0,145 mol/L zur Neutralisation. Wie viel Prozent $KHC_8H_4O_4$ enthält die Probe?

15.15 Eine Probe von 5,00 g $NaNO_3$, das mit NaCl verunreinigt ist, erfordert 15,3 mL einer $AgNO_3$-Lösung mit $c(Ag^+)$ = 0,0500 mol/L, um alles Chlorid als Silberchlorid (AgCl) auszufällen.

a. Welche Masse NaCl enthält die Probe?
b. Wie viel Prozent NaCl enthält sie?

15.16 Von einer Substanz, die Fe^{2+}-Ionen enthält, wird eine Probe von 1,00 g in 30,0 mL Wasser gelöst und mit einer Kaliumpermanganat-Lösung, $c(MnO_4^-)$ = 0,0200 mol/L, titriert. Bei der Reaktion wird Fe^{2+} zu Fe^{3+} oxidiert und MnO_4^- zu Mn^{2+} reduziert. Nach einem Verbrauch von 35,8 mL der $KMnO_4$-Lösung wird der Äquivalenzpunkt erreicht.

a. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung.
b. Wie viel Massenprozent Fe^{2+} enthält die Substanz?

15.17 Hydrazin (N_2H_4) reagiert mit Bromat (BrO_3^-) in saurer Lösung zu N_2 und Br^-.

a. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung.
b. 0,132 g einer Hydrazin-Lösung erfordern 38,3 mL einer Bromat-Lösung, $c(BrO_3^-)$ = 0,0172 mol/L, zur vollständigen Reaktion. Wie viel Prozent Hydrazin enthält die Hydrazin-Lösung?

15.18 Wie viel Milliliter Schwefelsäure, $c(\frac{1}{2}H_2SO_4)$ = 0,300 mol/L, werden benötigt, um 38,0 mL Natronlauge, $c(OH^-)$ = 0,450 mol/L, zu neutralisieren?

15.19 Eine Probe von 0,612 g reiner Milchsäure, $C_3H_6O_3$, erfordert 39,3 mL Natronlauge, $c(OH^-)$ = 0,173 mol/L, zur vollständigen Neutralisation. Wie viel protonig ist Milchsäure?

15.20 Eine Probe einer Fe^{2+}-Lösung benötigt 26,0 mL einer Dichromat-Lösung, $c(Cr_2O_7^{2-})$ = 0,0200 mol/L, zur vollständigen Reaktion zu Fe^{3+}- und Cr^{3+}-Ionen. Eine gleiche Probe der Fe^{2+}-Lösung benötigt 41,6 mL einer $KMnO_4$-Lösung zur vollständigen Reaktion zu Fe^{3+} und Mn^{2+}.

a. Welche Äquivalentkonzentration hat die $Cr_2O_7^{2-}$-Lösung?
b. Welche Äquivalentkonzentration hat die MnO_4^--Lösung?
c. Welche Stoffmengenkonzentration hat die MnO_4^--Lösung?

15.21 Iod reagiert mit Thiosulfat, $S_2O_3^{2-}$, unter Bildung von Iodid und Tetrathionat, $S_4O_6^{2-}$.

a. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung.
b. Wie viel Gramm I_2 reagieren mit 25,00 mL einer Lösung $c(S_2O_3^{2-})$ = 0,0500 mol/L?

16 Reaktionskinetik

Übersicht

16.1 Reaktionsgeschwindigkeit · *249*

16.2 Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit · *250*

16.3 Zeitabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit · *251*

16.4 Einstufige Reaktionen · *255*

16.5 Geschwindigkeitsgesetze für einstufige Reaktionen · *258*

16.6 Reaktionsmechanismen · *259*

16.7 Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit · *261*

16.8 Katalyse · *262*

Übungsaufgaben · *265*

16

Schlüsselworte (s. Glossar)

Reaktionsgeschwindigkeit
Geschwindigkeitsgesetz
Geschwindigkeitskonstante

Reaktionsordnung
Halbwertszeit

Zwischenprodukte (Zwischenstufen)
Kollisionstheorie
Effektive Kollisionen

Theorie des Übergangszustands
Aktivierter Komplex
Aktivierungsenergie

Reaktionsschritte
- einmolekular
- bimolekular
- trimolekular

Reaktionsmechanismen
Geschwindigkeitsbestimmender Schritt
Kettenreaktion

Zusammenfassung

Unter *Reaktionsgeschwindigkeit* versteht man die *Konzentrationsabnahme eines Reaktanden* oder die *Konzentrationszunahme eines Reaktionsproduktes* pro Zeiteinheit. Sie ist im Allgemeinen bestimmten Potenzen der Konzentrationen der Reaktanden proportional.

Der mathematische Zusammenhang zwischen den Konzentrationen der Reaktanden und der Reaktionsgeschwindigkeit ist das *Geschwindigkeitsgesetz*. Die Proportionalitätskonstante k ist die *Geschwindigkeitskonstante*. Die *Ordnung* einer Reaktion ist die Summe der Exponenten der Konzentrationen im Geschwindigkeitsgesetz. Das Geschwindigkeitsgesetz muss experimentell ermittelt werden.

Aus Geschwindigkeitsgesetzen können mathematische Ausdrücke abgeleitet werden, welche die Konzentrationsänderungen in Abhängigkeit der Zeit wiedergeben. Mit Hilfe dieser Ausdrücke kann die Ordnung der Reaktion bestimmt werden. Die *Halbwertszeit* einer Reaktion ist die benötigte Zeit, bis die Hälfte der Reaktanden verbraucht ist. Nur bei Reaktionen erster Ordnung ist die Halbwertszeit konzentrationsunabhängig.

Die *Kollisionstheorie* erklärt die Reaktionsgeschwindigkeit auf der Basis von Kollisionen zwischen den reagierenden Molekülen. Für eine *effektive Kollision* (die zu einer Reaktion führt) ist eine Minimalenergie und eine passende gegenseitige Ausrichtung der Moleküle erforderlich.

Die *Theorie des Übergangszustands* nimmt bei einem Reaktionsschritt die vorübergehende Bildung eines *aktivierten Komplexes* an. In einem Energiediagramm werden die potenziellen Energien der Reaktanden, des aktivierten Komplexes und der Reaktionsprodukte dargestellt. Die *Aktivierungsenergie* ist die Differenz zwischen der Energie des aktivierten Komplexes und derjenigen der Reaktanden; sie ist eine Energiebarriere auf dem Weg von den Reaktanden zu den Produkten. Je geringer die Aktivierungsenergie, desto schneller läuft die Reaktion ab.

Ein *Reaktionsmechanismus* beschreibt den Ablauf einer Reaktion im Einzelnen; er kann einen oder mehrere Schritte umfassen. Die Zahl der beteiligten Moleküle an einem Schritt bestimmt die Reaktionsordnung dieses Schrittes. Aus den einzelnen Schritten muss sich das experimentell gefundene Geschwindigkeitsgesetz ergeben. In einer mehrstufigen Reaktion ist der langsamste Schritt geschwindigkeitsbestimmend.

Durch *Temperaturerhöhung* steigt der Anteil der Moleküle, deren Energie größer als die Aktivierungsenergie ist. Infolgedessen nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit zu. Die *Arrhenius-Gleichung* gibt den Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitskonstanten k, der Aktivierungsenergie E_a und der absoluten Temperatur T wieder. *Katalysatoren* erhöhen ebenfalls die Reaktionsgeschwindigkeit, indem sie die Reaktion über einen anderen Weg ablaufen lassen, bei dem die Aktivierungsenergie niedriger ist.

Die **Reaktionskinetik** ist die Lehre der Geschwindigkeiten chemischer Reaktionen. Wie schnell eine Reaktion abläuft, wird von einigen Faktoren kontrolliert, deren Erforschung Aufschluss darüber gibt, auf welche Weise die Reaktanden in die Reaktionsprodukte verwandelt werden.

Die detaillierte Beschreibung, wie eine Reaktion im Einzelnen abläuft, nennt man den **Reaktionsmechanismus**. Die meisten chemischen Umwandlungen laufen über mehrstufige Mechanismen ab. Meistens sind Reaktionsmechanismen nur Vorstellungen über den Reaktionsablauf, deren Aussagen auf kinetischen Untersuchungen basieren; es besteht oft keine Gewissheit, inwieweit der reale Ablauf den Vorstellungen entspricht.

16.1 Reaktionsgeschwindigkeit

Arrhenius-Gleichung

Katalyse
- homogene
- heterogene

Katalysator

Adsorption
Chemisorption
Promotoren
Katalysatorgifte
Enzym

Betrachten wir eine Reaktion:

$$A_2(g) + X_2(g) \rightarrow 2\ AX(g)$$

Während die Reaktion abläuft, werden A_2 und X_2 verbraucht, ihre Konzentrationen nehmen kontinuierlich ab. Gleichzeitig entsteht AX, dessen Konzentration laufend zunimmt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist ein Maß dafür, wie schnell diese Konzentrationsänderungen stattfinden.

Die Reaktionsgeschwindigkeit v für die Reaktion zwischen A_2 und X_2 kann durch die Konzentrationszunahme von AX, $\Delta c(AX)$, im Zeitintervall Δt ausgedrückt werden:

$$v(AX) = \frac{\Delta c(AX)}{\Delta t}$$

Da die Geschwindigkeit veränderlich ist, ist es exakter, die Intervalle durch Differentiale zu ersetzen:

$$v(AX) = \frac{dc(AX)}{dt}$$

In der Regel wird die Stoffmengenkonzentration in mol/L angegeben, die Einheit der Reaktionsgeschwindigkeit ist dann mol/(L · s). Die Reaktionsgeschwindigkeit kann auch durch die Konzentrationsabnahme von A_2 oder von X_2 pro Zeiteinheit angegeben werden:

$$v(A_2) = v(X_2) = -\frac{dc(A_2)}{dt} = -\frac{dc(X_2)}{dt}$$

Da die Konzentration von A_2 abnimmt, ist $dc(A_2)$ negativ; das negative Vorzeichen vor dem Differential sorgt für einen positiven Wert der Geschwindigkeit. Die Zahlenwerte für die Geschwindigkeit der Konzentrationszunahme von AX, $v(AX)$, und für die Konzentrationsabnahme von A_2, $v(A_2)$, stimmen nicht überein. Nehmen wir an, zu einem gegebenen Zeitpunkt nehme die Konzentration von A_2 um 0,02 mol/(L · s) ab. Weil nach der chemischen Reaktionsgleichung pro Mol verbrauchtes A_2 zwei Mol AX entstehen, ist zum gleichen Zeitpunkt die Konzentrationszunahme von AX doppelt so groß, d. h. 0,04 mol/(L · s). Beide Werte, $v(AX)$ und $v(A_2)$, sind gleichermaßen dazu geeignet, die Reaktionsgeschwindigkeit zu bezeichnen, *man muss jedoch spezifizieren, worauf man sich bezieht*.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ändert sich in der Regel während die Reaktion abläuft. In Abb. 16.1 sind die Konzentrationen von AX und von A_2 gegen die Zeit aufgetragen. Wenn die Anfangskonzentrationen von A_2 und X_2 gleich sind, dann sind die Kurven für A_2 und X_2 gleich. Zu Beginn der Reaktion ist die Konzentration von AX gleich Null; sie steigt zunächst schnell an, während gleichzeitig die von A_2 und X_2 schnell abnimmt. Je weiter die Reaktion fortschreitet, desto langsamer ändern sich die Konzentrationen. In dem Maße, wie die Reaktanden verbraucht werden, verlangsamt sich die Reaktion. Die Geschwindigkeit zu Beginn der Reaktion wird Anfangsgeschwindigkeit genannt.

Die Geschwindigkeit der Konzentrationsabnahme von $c(A_2)$ zu einem gegebenen Zeitpunkt kann aus der Steigung der Tangente an die Kurve für den zeitabhängigen Konzentrationsverlauf von A_2 erhalten werden. In Abb. 16.2 ist die Tangente für die Zeit $t = 0$ eingezeichnet; man entnimmt ihrer Steigung eine Konzentrationsänderung $\Delta c(A_2) = -0{,}05$ mol/L für ein Zeitintervall $\Delta t = 10$ s. Die Geschwindigkeit für die Konzentrationsabnahme zu Reaktionsbeginn ist demnach $v(A_2) = -(-0{,}05\ \text{mol/L})/10\ \text{s} = 0{,}005\ \text{mol/(L} \cdot \text{s)}$. Nach der Zeit $t = 20$ s ist die

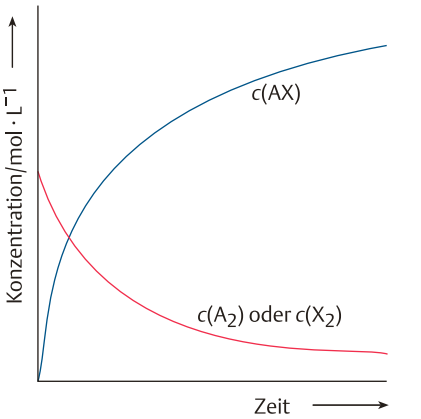


Abb. 16.1 Auftragung der Konzentrationen in Abhängigkeit der Zeit für die Reaktion $A_2 + X_2 \rightarrow 2\ AX$.

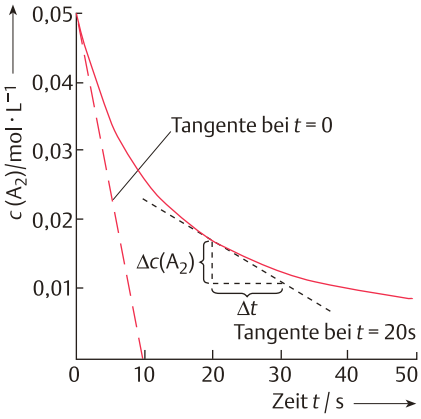


Abb. 16.2 Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeiten mit Hilfe von Tangenten an die Kurve für $c(A_2)$ in Abhängigkeit der Zeit.

Reaktionsgeschwindigkeit geringer. Die Tangente für $t = 20\,s$ hat eine Steigung von $v(A_2) = -(-0{,}006 mol/L)/10\,s = 0{,}0006\ mol/(L \cdot s)$.

Die Konzentrationsmessung während des Ablaufs einer Reaktion bereitet oft Schwierigkeiten. Sie muss wiederholte Male zu definierten Zeiten erfolgen, ohne den Reaktionsablauf zu stören. Am besten sind kontinuierliche Messungen von Eigenschaften, die sich mit der Konzentration ändern, z. B. Druck, Farbe, elektrische Leitfähigkeit, Volumen oder Viskosität.

16.2 Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

Reaktionsgeschwindigkeiten hängen im Allgemeinen von den Konzentrationen der reagierenden Substanzen ab. Meist sind sie groß, wenn die Konzentrationen der Reaktanden groß sind. Dies lässt sich mit der Kollisionstheorie für Reaktionsgeschwindigkeiten erklären (Abschnitt 16.4.1, S. 256). Bei hohen Konzentrationen sind zahlreiche Moleküle in einem gegebenen Volumen vorhanden. Es kommt zu häufigen Kollisionen, bei denen die reagierenden Moleküle in die Reaktionsprodukte verwandelt werden; die Reaktion läuft schnell ab.

Für jede Reaktion kann eine mathematische Gleichung angegeben werden, **Geschwindigkeitsgesetz** genannt, welche die Konzentrationen der Reaktanden mit der Reaktionsgeschwindigkeit in Beziehung setzt. Für die Zersetzung von Distickstoffpentoxid (N_2O_5) zu Stickstoffdioxid (NO_2) und Sauerstoff ist die Geschwindigkeit direkt proportional zur N_2O_5-Konzentration. Die Proportionalitätskonstante k wird die **Geschwindigkeitskonstante** genannt. Der Zahlenwert von k hängt von der Temperatur und von der Substanz, auf die sich die Konzentrationsänderung bezieht, ab.

Bei der Reaktion von NO_2 mit Chlorwasserstoff ist die Geschwindigkeit dem Produkt der Konzentrationen von NO_2 und von HCl proportional. Wenn die Konzentrationen beider Reaktanden verdoppelt werden, vervierfacht sich die Reaktionsgeschwindigkeit. Bei der Reaktion von Stickstoffmonoxid mit Wasserstoff ist die Geschwindigkeit proportional zum Produkt der NO-Konzentration im Quadrat mal der H_2-Konzentration.

Die **Reaktionsordnung** ist die Summe der Exponenten der Konzentrationsparameter im Geschwindigkeitsgesetz. Die Zersetzung von N_2O_5 ist eine Reaktion erster Ordnung, da der Exponent von $c(N_2O_5)$ gleich 1 ist. Die Reaktion von NO_2 mit HCl ist erster Ordnung bezüglich NO_2, erster Ordnung bezüglich HCl und insgesamt zweiter Ordnung. Die Reaktion von NO mit H_2 ist zweiter Ordnung bezüglich NO, erster Ordnung bezüglich H_2 und insgesamt dritter Ordnung.

Das Geschwindigkeitsgesetz muss experimentell bestimmt werden. Es lässt sich nicht aus der Reaktionsgleichung ableiten. Die Reaktionsordnung muss nicht ganzzahlig sein, und sie kann auch Null betragen. Für die Zersetzung von Acetaldehyd (CH_3CHO) bei 450 °C ist die Reaktionsordnung $\frac{3}{2}$. Die Zersetzung von Distickstoffoxid an einer Goldoberfläche bei hohem Druck verläuft nach der nullten Ordnung. Chemisch ähnliche Reaktionen müssen nicht dem gleichen Geschwindigkeitsgesetz folgen, und Geschwindigkeitgesetze können zuweilen komplizierte Gleichungen sein.

$2\,N_2O_5(g) \rightarrow 4\,NO_2(g) + O_2(g)$
$v(N_2O_5) = k \cdot c(N_2O_5)$
(Reaktion erster Ordnung)

$NO_2(g) + 2\,HCl(g) \rightarrow NO(g) + H_2O(g) + Cl_2(g)$
$v(NO_2) = k \cdot c(NO_2) \cdot c(HCl)$
(Reaktion zweiter Ordnung)

$2\,NO(g) + 2\,H_2(g) \rightarrow N_2(g) + 2\,H_2O(g)$
$v(N_2) = k \cdot c^2(NO) \cdot c(H_2)$
(Reaktion dritter Ordnung)

$CH_3CHO(g) \rightarrow CH_4(g) + CO(g)$
$v(CH_3CHO) = k \cdot c^{3/2}(CH_3CHO)$
(Reaktionsordnung $\frac{3}{2}$)

$2\,N_2O(g) \xrightarrow{(Au)} 2\,N_2(g) + O_2(g)$
$v(N_2O) = k$
(Reaktion nullter Ordnung)

Beispiel 16.1

Die Zahlen in der Tabelle beziehen sich auf die Reaktion

$$2\,NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,NO_2(g)$$

bei 25 °C. Wie lautet das Geschwindigkeitsgesetz und welchen Wert hat die Geschwindigkeitskonstante?

•••

Experiment	Anfangskonzentration $c(NO)/(mol \cdot L^{-1})$	$c(O_2)/(mol \cdot L^{-1})$	Anfangsgeschwindigkeit $v(NO_2)/(mol \cdot L^{-1}s^{-1})$
A	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-6}$
B	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$14 \cdot 10^{-6}$
C	$1 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$21 \cdot 10^{-6}$
D	$2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$84 \cdot 10^{-6}$
E	$3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$189 \cdot 10^{-6}$

Wir gehen von folgender Gleichung aus:

$$v(NO_2) = k \cdot c^x(NO) \cdot c^y(O_2)$$

In den Experimenten A, B und C wird $c(NO)$ konstant gehalten. Im Experiment B sind $c(O_2)$ und $v(NO_2)$ verdoppelt, im Experiment C sind sie verdreifacht. Damit muss $y = 1$ sein. In den Experimenten C, D und E wird $c(O_2)$ konstant gehalten. Im Experiment D ist $c(NO)$ verdoppelt, im Experiment E ist $c(NO)$ verdreifacht; gegenüber Experiment C ist die Geschwindigkeit $v(NO_2)$ im Experiment D vervierfacht und im Experiment E verneunfacht. Daher muss $x = 2$ sein. Das Geschwindigkeitsgesetz lautet somit:

$$v(NO_2) = k \cdot c^2(NO) \cdot c(O_2)$$

Der Zahlenwert von k kann von den Werten irgendeines der Experimente berechnet werden; für Experiment A gilt:

$$7 \cdot 10^{-6}\ mol/(L \cdot s) = k \cdot (1 \cdot 10^{-3} mol/L)^2 \cdot (1 \cdot 10^{-3} mol/L)$$

$$k = \frac{7 \cdot 10^{-6}\ mol \cdot L^{-1}s^{-1}}{1 \cdot 10^{-9}\ mol^3 \cdot L^{-3}} = 7 \cdot 10^3\ L^2 \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1}$$

16.3 Zeitabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

Das Geschwindigkeitsgesetz einer chemischen Reaktion gibt die Abhängigkeit der *Reaktionsgeschwindigkeit* von den *Konzentrationen* der Reaktanden wieder. Die Gleichung lässt sich in einen Ausdruck umformen, in dem die Konzentrationen in Beziehung zur abgelaufenen *Zeit* stehen. Wir betrachten die Ausdrücke für drei einfache Reaktionstypen.

16.3.1 Reaktionen erster Ordnung

Das Geschwindigkeitsgesetz für die Reaktion des Reaktanden A lautet:

$$v(A) = -\frac{dc(A)}{dt} = k \cdot c(A)$$

$$\frac{dc(A)}{c(A)} = -k \cdot dt$$

Durch Integration folgt daraus:

$$\ln c(A) = -k \cdot t + \ln c_0(A) \qquad (16.1)$$

$\ln c_0(A)$ ist die Integrationskonstante; $c_0(A)$ ist die Anfangskonzentration von A zur Zeit $t = 0$. Trägt man $\ln c(A)$ gegen t auf, so ergibt sich eine Gerade mit der Steigung $-k$ und dem Ordinatenabschnitt $\ln c_0(A)$ (Abb. 16.3). Aus der Steigung

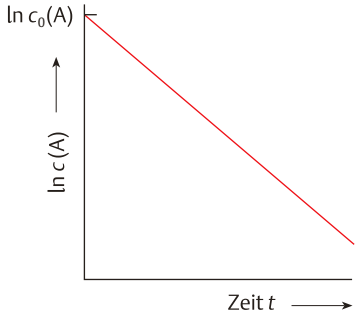


Abb. 16.3 Auftragung von ln $c(A)$ gegen die Zeit für eine Reaktion erster Ordnung.

lässt sich der Wert von k bestimmen. Gleichung (16.1) lässt sich folgendermaßen umformen:

$$\ln \frac{c(\mathrm{A})}{c_0(\mathrm{A})} = -k \cdot t \qquad (16.2)$$

$$c(\mathrm{A}) = c_0(\mathrm{A}) \cdot \mathrm{e}^{-kt} \qquad (16.3)$$

Aus Gleichung (16.3) ergibt sich die Zeitabhängigkeit der Konzentration c(A). Der entsprechende Kurvenverlauf ist in Abb. 16.4 gezeigt.

Zeitabhängigkeit für Reaktionen erster Ordnung:
$c(\mathrm{A}) = c_0(\mathrm{A}) \cdot e^{-kt}$

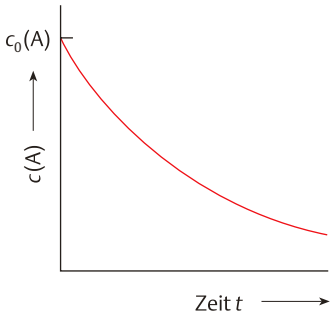


Abb. 16.4 Auftragung der Konzentration des Reaktanden A, c(A), gegen die Zeit für eine Reaktion erster Ordnung.

16

Beispiel 16.2

Die Reaktion $2\,N_2O_5(g) \rightarrow 4\,NO_2(g) + O_2(g)$ wurde bei 35 °C mit einer Anfangskonzentration c_0(A) = 0,0300 mol/L untersucht. Nach 30,0, 60,0 und 90,0 Minuten wurden N_2O_5-Konzentrationen von 0,0235, 0,0184 bzw. 0,0144 mol/L gemessen. Wie groß ist die Geschwindigkeitskonstante k? Nach welcher Zeit haben sich 90 % des N_2O_5 zersetzt?

Für eine Reaktion erster Ordnung gilt nach Gleichung (16.2):

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0(\mathrm{A})}{c(\mathrm{A})}$$

Wir errechnen:

$$\text{für } t = 30{,}0\ \text{min} \quad k = \frac{1}{30{,}0\ \text{min}} \ln \frac{0{,}0300\ \text{mol/L}}{0{,}0235\ \text{mol/L}} = 8{,}14 \cdot 10^{-3}\,\text{min}^{-1}$$

$$\text{für } t = 60{,}0\ \text{min} \quad k = \frac{1}{60{,}0\ \text{min}} \ln \frac{0{,}0300\ \text{mol/L}}{0{,}0184\ \text{mol/L}} = 8{,}15 \cdot 10^{-3}\,\text{min}^{-1}$$

$$\text{für } t = 90{,}0\ \text{min} \quad k = \frac{1}{90{,}0\ \text{min}} \ln \frac{0{,}0300\ \text{mol/L}}{0{,}0144\ \text{mol/L}} = 8{,}15 \cdot 10^{-3}\,\text{min}^{-1}$$

Da sich für alle Zeiten der gleiche Wert $k = 8{,}15 \cdot 10^{-3}\ \text{min}^{-1}$ ergibt, ist Gleichung (16.2) erfüllt, die Reaktion verläuft nach der ersten Ordnung. Wenn sich 90 % des N_2O_5 zersetzt haben, sind noch 10 % davon übrig, d. h. die Konzentration ist dann auf $\frac{1}{10}$ des ursprünglichen Werts gesunken, nämlich auf c(A) = 0,0030 mol/L. Dies ist erreicht nach:

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{c_0(\mathrm{A})}{c(\mathrm{A})} = \frac{1}{8{,}15 \cdot 10^{-3}\,\text{min}^{-1}} \ln \frac{0{,}0300\ \text{mol/L}}{0{,}0030\ \text{mol/L}} = 283\ \text{min}$$

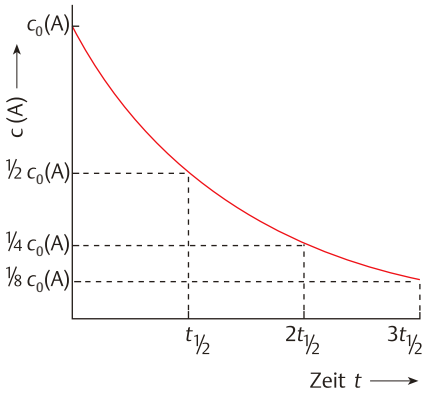


Abb. 16.5 Auftragung der Konzentration c(A) gegen die Zeit für den Reaktanden A bei einer Reaktion erster Ordnung. Drei Halbwertszeit-Perioden sind eingetragen.

Die Reaktionszeit, nach der die Hälfte des Reaktanden umgesetzt ist, nennt man die **Halbwertszeit**, $t_{1/2}$. Zu diesem Zeitpunkt ist $c(\mathrm{A}) = \frac{1}{2}c_0(\mathrm{A})$. Setzen wir diesen Wert in Gleichung (16.2) ein, so folgt:

$$\ln \frac{\frac{1}{2}c_0(\mathrm{A})}{c_0(\mathrm{A})} = -k \cdot t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \ln 2 = \frac{0{,}693}{k} \qquad (16.4)$$

Die Halbwertszeit einer Reaktion erster Ordnung ist demnach unabhängig von der Konzentration des Reaktanden.

Abb. 16.5 zeigt wie Abb. 16.4 die Abhängigkeit der Konzentration c(A) von der Zeit t. Zu Beginn der Reaktion ($t = 0$) ist die Konzentration c_0(A). Nach Ablauf der Halbwertszeit $t_{1/2}$ ist die Konzentration auf die Hälfte gesunken, $c(\mathrm{A}) = \frac{1}{2}c_0(\mathrm{A})$. Nach Ablauf von zwei Halbwertszeiten $2t_{1/2}$ ist sie um einen weiteren Faktor $\frac{1}{2}$ gesunken, d. h. auf $\frac{1}{4}c_0(\mathrm{A})$ usw. Diese regelmäßige Konzentrationsabnahme ist charakteristisch für Reaktionen erster Ordnung.

Beispiel 16.3

Welche ist die Halbwertszeit für die Zersetzung von $N_2O_5(g)$ bei 35 °C? Mit dem in Beispiel 16.2 berechneten Wert für k ergibt sich:

$$t_{1/2} = \frac{0{,}693}{8{,}15 \cdot 10^{-3}\,\text{min}^{-1}} = 85{,}1\ \text{min}$$

16.3.2 Reaktionen zweiter Ordnung

Folgende Beispiele sind Reaktionen zweiter Ordnung:

$$2\,NO_2(g) \rightarrow 2\,NO(g) + O_2(g) \qquad v(NO_2) = k \cdot c^2(NO_2)$$

$$NO(g) + O_3(g) \rightarrow NO_2(g) + O_2(g) \qquad v(NO_2) = k \cdot c(NO) \cdot c(O_3)$$

Für den ersten Reaktionstyp, d. h. wenn nur ein Reaktand vorhanden ist, lautet das allgemeine Geschwindigkeitsgesetz:

$$v(A) = -\frac{dc(A)}{dt} = k \cdot c^2(A)$$

Durch Integration erhält man:

$$\frac{1}{c(A)} = k \cdot t + \frac{1}{c_0(A)} \qquad (16.5)$$

Dabei ist $c_0(A)$ die Anfangskonzentration (zur Zeit $t = 0$). Danach ist der Kehrwert der Konzentration, $1/c(A)$, proportional zur Zeit t. Die Auftragung von $1/c(A)$ gegen die Zeit ergibt eine Gerade mit der Steigung k und dem Ordinatenabschnitt $1/c_0(A)$ (Abb. 16.6).

Die Halbwertszeit für eine Reaktion zweiter Ordnung folgt aus Gleichung (16.5) wenn $c(A) = \frac{1}{2}c_0(A)$ gesetzt wird:

$$\frac{1}{\frac{1}{2}c_0(A)} = k \cdot t_{1/2} + \frac{1}{c_0(A)}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot c_0(A)} \qquad (16.6)$$

In diesem Fall ist die Halbwertszeit nicht konzentrationsunabhängig.

Beispiel 16.4

Die Zersetzung von Iodwasserstoff

$$2\,HI(g) \rightarrow H_2(g) + I_2(g)$$

ist eine Reaktion zweiter Ordnung. Bei 410 °C beträgt die Geschwindigkeitskonstante $k = 5{,}1 \cdot 10^{-4}$ L/(mol · s). Bei 410 °C möge die Anfangskonzentration von HI 0,36 mol/L betragen.

a. Wie groß ist die HI-Konzentration nach 12 Minuten?

b. Wie groß ist die Halbwertszeit?

Wir rechnen die Geschwindigkeitskonstante auf Minuten um:

$$k = 5{,}1 \cdot 10^{-4}\ \text{L/(mol} \cdot \text{s)} = 60 \cdot 5{,}1 \cdot 10^{-4}\ \text{L/(mol} \cdot \text{min)}$$
$$= 3{,}06 \cdot 10^{-2}\ \text{L/(mol} \cdot \text{min)}$$

Zeitabhängigkeit für Reaktionen zweiter Ordnung:

$$\frac{1}{c(A)} = k \cdot t + \frac{1}{c_0(A)}$$

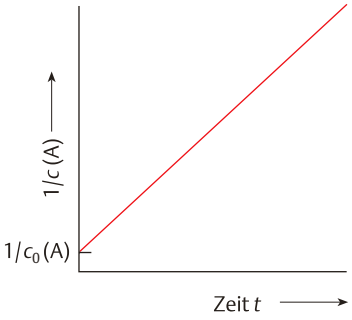


Abb. 16.6 Auftragung von $1/c(A)$ gegen die Zeit t für eine Reaktion zweiter Ordnung. Für jede Art Reaktion zweiter Ordnung ergibt sich eine Gerade dieser Art.

•••

zu a. Nach t = 12 min gilt gemäß Gleichung (16.5):

$$\frac{1}{c(\mathrm{HI})} = k \cdot t + \frac{1}{c_0(\mathrm{HI})}$$

$$= 3{,}06 \cdot 10^{-2}\ \mathrm{L \cdot mol^{-1} min^{-1}} \cdot 12\ \mathrm{min} + \frac{1}{0{,}36\ \mathrm{mol/L}}$$

$$= 3{,}15\ \mathrm{L/mol}$$

$$c(\mathrm{HI}) = 0{,}32\ \mathrm{mol/L}$$

zu b. Nach Gleichung (16.6) ist:

$$t_{1/2} = \frac{1}{3{,}06 \cdot 10^{-2}\ \mathrm{L \cdot mol^{-1} min^{-1}} \cdot 0{,}36\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}} = 91\ \mathrm{min}$$

16.3.3 Reaktionen nullter Ordnung

Bei Reaktionen nullter Ordnung ist die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Reaktandenkonzentration:

$$v(\mathrm{A}) = -\frac{\mathrm{d}c(\mathrm{A})}{\mathrm{d}t} = k$$

Die Zersetzungen mancher Gase an den Oberflächen fester Katalysatoren sind Beispiele für Reaktionen nullter Ordnung. Der Katalysator wird in Klammern über den Pfeil in der Reaktionsgleichung geschrieben, zum Beispiel:

$$2\,\mathrm{N_2O(g)} \xrightarrow{(\mathrm{Au})} 2\,\mathrm{N_2(g)} + \mathrm{O_2(g)}$$

$$2\,\mathrm{NH_3(g)} \xrightarrow{(\mathrm{W})} \mathrm{N_2(g)} + 3\,\mathrm{H_2(g)}$$

Zeitabhängigkeit für Reaktionen nullter Ordnung:
$c(\mathrm{A}) = -kt + c_0(\mathrm{A})$

Durch Integration der obigen Differentialgleichung erhält man:

$$c(\mathrm{A}) = -k \cdot t + c_0(\mathrm{A}) \qquad (16.7)$$

Die Auftragung der Konzentration c(A) gegen die Zeit t ergibt eine Gerade mit der Steigung $-k$ und dem Ordinatenabschnitt c_0(A) (Abb. 16.7). Die Halbwertszeit $t_{1/2}$ folgt aus Gleichung (16.7) durch Einsetzen von $c(\mathrm{A}) = \frac{1}{2}c_0(\mathrm{A})$:

$$\tfrac{1}{2}c_0(\mathrm{A}) = -k \cdot t_{1/2} + c_0(\mathrm{A})$$

$$t_{1/2} = \frac{c_0(\mathrm{A})}{2k} \qquad (16.8)$$

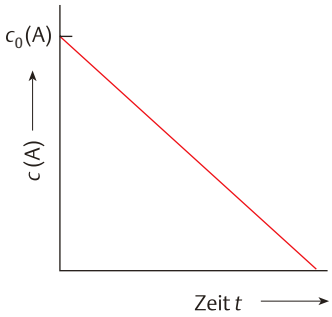


Abb. 16.7 Auftragung der Konzentration c(A) des Reaktanden A gegen die Zeit bei einer Reaktion nullter Ordnung.

Die charakteristischen Beziehungen für Reaktionen nullter, erster und zweiter Ordnung sind in Tab. 16.1 zusammengefasst. Indem man experimentell bestimmt, welche Funktion linear mit der Zeit läuft, lässt sich die Ordnung einer Reaktion ermitteln.

Tab. 16.1 Charakteristische Beziehungen für einige Reaktionstypen.

Ordnung	Geschwindigkeitsgesetz	Zeitabhängigkeit der Konzentration	Lineare Beziehung	Halbwertszeit
0.	$v = k$	$c(\mathrm{A}) = -k \cdot t + c_0(\mathrm{A})$	c(A) gegen t	$c_0(\mathrm{A})/(2\,k)$
1.	$v = k \cdot c(\mathrm{A})$	$\ln\frac{c_0(\mathrm{A})}{c(\mathrm{A})} = k \cdot t$	$\ln c$(A) gegen t	$0{,}693/k$
2.	$v = k \cdot c^2(\mathrm{A})$	$1/c(\mathrm{A}) = k \cdot t + 1/c_0(\mathrm{A})$	$1/c$(A) gegen t	$1/(k \cdot c_0(\mathrm{A}))$

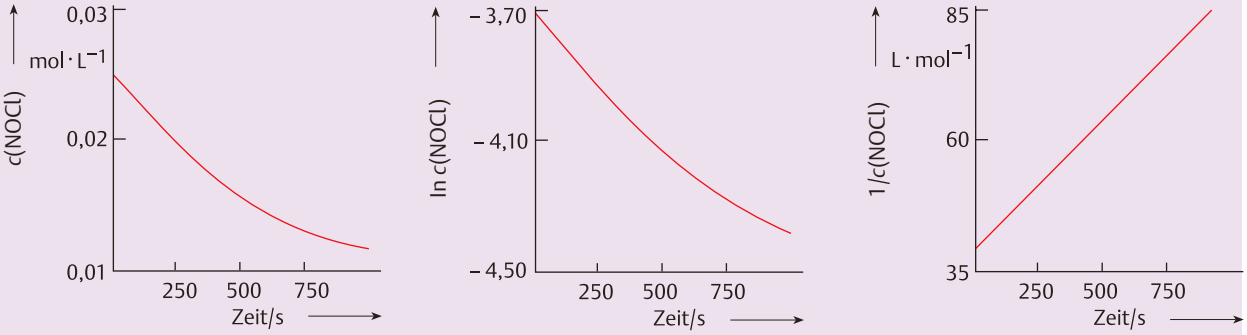
Beispiel 16.5

Bei der Zersetzung von NOCl(g) bei 200 °C wurden die folgend tabellierten Messwerte erhalten. Welche ist die Reaktionsordnung?

$$2\,NOCl(g) \rightarrow 2\,NO(g) + Cl_2(g)$$

t in s	c(NOCl) in mol · L^{-1}	ln c(NOCl) [berechnet aus c(NOCl)]	1/c(NOCl) [berechnet aus c(NOCl)]
0	0,0250	–3,69	40,0
200	0,0202	–3,90	49,5
400	0,0169	–4,08	59,2
700	0,0136	–4,30	73,5
900	0,0120	–4,42	83,3

Mit den Zahlenwerten aus der Tabelle erstellt man sich die folgenden Diagramme. Wie erkennbar, ergibt nur die Auftragung von 1/c(NOCl) gegen t eine Gerade. Die Reaktion ist demnach zweiter Ordnung.



16.4 Einstufige Reaktionen

Die Reaktionsgleichung zeigt uns die stöchiometrischen Beziehungen zwischen Reaktanden und Produkten einer chemischen Reaktion. Sie bringt aber nicht notwendigerweise zum Ausdruck, ob die Reaktion über mehrere Stufen abläuft, d. h. ob Zwischenprodukte auftreten, die dann gleich weiterreagieren. Nitrosylfluorid (ONF) entsteht zum Beispiel nicht in einem Schritt aus NO und F_2; die Reaktion läuft über zwei Stufen. Die Summe der Gleichungen der Einzelschritte ergibt die Gesamtgleichung der Reaktion (Reaktionsgleichungen auf S. 259). Bei den Einzelschritten treten F-Atome auf, die in der Gesamtgleichung nicht vorkommen; sie sind **Zwischenprodukte** oder **Zwischenstufen**, aber weder Reaktanden noch Produkte der Gesamtreaktion.

Manche Reaktionen verlaufen jedoch einstufig, d. h. in einem einzigen Schritt. Beispiele sind die Reaktionen von Brommethan, CH_3Br, mit Natriumhydroxid in alkoholischer Lösung oder die Gasphasenreaktion von Kohlenmonoxid mit NO_2 zu CO_2 und NO:

$$H_3C{-}Br + OH^- \rightarrow H_3C{-}OH + Br^-$$
$$CO(g) + NO_2(g) \rightarrow CO_2(g) + NO(g)$$

Wir befassen uns in diesem Abschnitt damit, wie solche Reaktionen ablaufen.

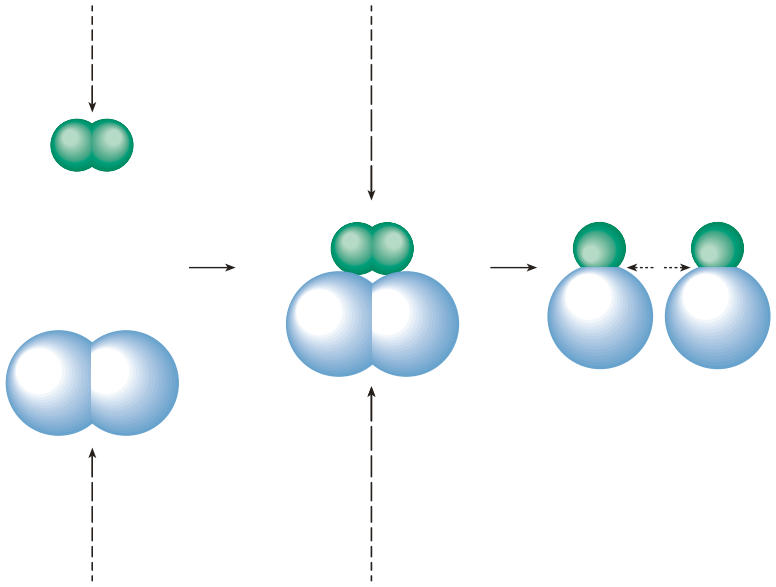


Abb. 16.8 Kollision zwischen einem Molekül A_2 und einem Molekül X_2 unter Reaktion zu zwei Molekülen AX.

16.4.1 Kollisionstheorie

Betrachten wir eine Reaktion in der Gasphase:

$$A_2(g) + X_2(g) \rightarrow 2\,AX(g)$$

Wir stellen uns die Kollision eines A_2-Moleküls mit einem X_2-Molekül vor, wobei die A—A- und die X—X-Bindung aufbricht und gleichzeitig zwei neue A—X-Bindungen geknüpft werden (Abb. 16.8).

Die Zahl der Kollisionen in einem Gas ist enorm groß. Bei Raumtemperatur und 101 kPa erfolgen in einem Liter Gasvolumen etwa 10^{31} Kollisionen pro Sekunde. Wenn jede Kollision zwischen einem A_2- und einem X_2-Molekül zu einer Reaktion führen würde, wäre die Gesamtreaktion in weniger als einer Sekunde beendet. Die meisten Reaktionen verlaufen wesentlich langsamer. Im Allgemeinen führt nur ein kleiner Bruchteil der stattfindenden Kollisionen tatsächlich zu Reaktionen; wir nennen sie **effektive Kollisionen**.

Wenn eine Kollision nicht effektiv ist, so kann das zwei Gründe haben. Zum einen können die Moleküle in einem ungünstigen Winkel aufeinander treffen, zum anderen sind viele Kollisionen nicht heftig genug, um einen Bruch der Bindungen zu bewirken; die Moleküle prallen unverändert voneinander ab. Für eine effektive Kollision muss die Summe der Bewegungsenergien der Moleküle einen Mindestwert übersteigen.

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit bestätigt diese Betrachtungsweise. Bei allen chemischen Reaktionen nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur zu.

Eine Betrachtung von Abb. 16.9 lässt erkennen, warum bei höherer Temperatur mehr Stöße zu einer Reaktion führen. Es sind zwei Verteilungskurven für die Molekülenergie abgebildet, eine für eine Temperatur T_1 und eine für eine höhere Temperatur T_2. Nur Kollisionen von Molekülen, deren Energie gleich oder größer als ein Minimalwert ist, können zu einer Reaktion führen.

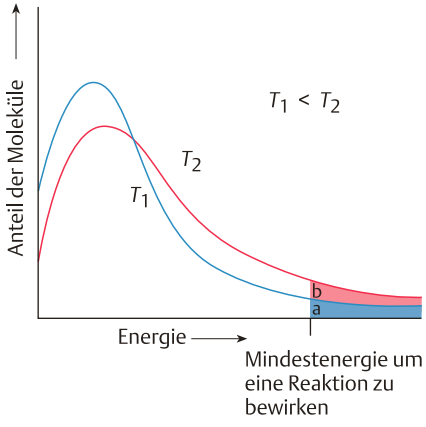


Abb. 16.9 Molekulare Energieverteilung bei zwei Temperaturen T_1 und T_2.

Die Zahl der Moleküle, deren Energie gleich oder größer als die Minimumenergie ist, ist proportional zur Fläche *a* für die Temperatur T_1 und proportional zur Fläche *a* + *b* für die Temperatur T_2. Obwohl die Kurve für T_2 nur ein wenig in Richtung auf höhere Energien verschoben ist, erhöht sich die Zahl der energiereichen Moleküle erheblich und entsprechend größer ist die Zahl der effektiven Kollisionen. Der mathematische Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Temperatur wird im Abschnitt 16.7 (S. 261) behandelt.

16.4.2 Theorie des Übergangszustands

Die Energieanforderungen für eine effektive Kollision werden in etwas anderer Art in der Theorie des Übergangszustandes betrachtet. Wir nehmen als Beispiel wieder die Reaktion zwischen A_2 und X_2. Bei einer sanften Kollision stoßen sich die Ladungen der Elektronenwolken beider Moleküle soweit ab, dass es nie zu einem genügend engen Kontakt kommt, der die Knüpfung einer A—X-Bindung ermöglicht. Bei einer effektiven Kollision zwischen energiereichen Molekülen A_2 und X_2 wird dagegen die Bildung eines kurzlebigen **aktivierten Komplexes** A_2X_2 angenommen. Der Komplex A_2X_2 kann sich unter Bildung von zwei Molekülen AX oder unter Rückbildung eines A_2- und eines X_2-Moleküls spalten.

Der aktivierte Komplex, meist in eckigen oder auch in geschweiften Klammern angegeben, ist kein isolierbares Molekül. Es handelt sich um einen instabilen Verband von Atomen, der nur für einen kurzen Augenblick existiert. Er wird auch **Übergangszustand** genannt. Im aktivierten Komplex ist die A—A- und die X—X-Bindung geschwächt und die A—X-Bindungen sind partiell gebildet. Es handelt sich um einen Zustand mit einer relativ hohen potenziellen Energie.

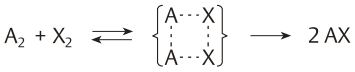
Abb. 16.10 zeigt ein Energiediagramm für die Reaktion zwischen A_2 und X_2. Das Diagramm zeigt, wie sich die Energie der beteiligten Substanzen im Verlaufe der Reaktion ändert. Die „Reaktionskoordinate“ zeigt an, wie weit die Bildung der Reaktionsprodukte aus den Reaktanden fortgeschritten ist.

Die Differenz zwischen der potenziellen Energie der Reaktanden (Summe der inneren Energien von A_2 und X_2) und der potenziellen Energie des aktivierten Komplexes A_2X_2 wird die **Aktivierungsenergie** ($E_{a,h}$) genannt. Bei jeder Kollision zwischen einem Molekül A_2 und einem Molekül X_2 bleibt die Gesamtenergie der Moleküle gleich, aber kinetische Energie und potenzielle Energie können ineinander umgewandelt werden. Bei einer erfolgreichen Kollision wird ein Teil der kinetischen Energie von schnellen Molekülen A_2 und X_2 dazu verwendet, die Aktivierungsenergie aufzubringen, um den aktivierten Komplex zu bilden. Wenn sich der aktivierte Komplex unter Rückbildung der Moleküle A_2 und X_2 spaltet, so wird die Aktivierungsenergie $E_{a,h}$ wieder frei in Form von kinetischer Energie der Moleküle A_2 und X_2. In diesem Fall findet keine Reaktion statt. Wenn sich der Komplex in zwei Moleküle AX spaltet, so wird die Energie $E_{a,r}$ (Abb. 16.10) in Form von kinetischer Energie der AX-Moleküle frei. Die Differenz zwischen der aufgenommenen Energie $E_{a,h}$ und der abgegebenen Energie $E_{a,r}$ entspricht der bei der Reaktion umgesetzten Energie ΔU:

$$\Delta U = E_{a,h} - E_{a,r}$$

Wenn $E_{a,r}$ größer ist als $E_{a,h}$, dann ist die Reaktionsenergie ΔU negativ, d. h. Energie wird freigesetzt.

Die Aktivierungsenergie ist eine Energiebarriere zwischen den Reaktanden und den Reaktionsprodukten. Auch wenn die innere Energie der Reaktanden höher ist als die der Produkte, muss das System erst den Aktivierungsberg überwinden, bevor es den Zustand niedrigerer Energie erreichen kann. Wenn Moleküle A_2 und X_2 mit relativ kleiner kinetischer Energie zusammenstoßen, so reicht die Energie nicht aus, um den aktivierten Komplex zu bilden; die Absto-



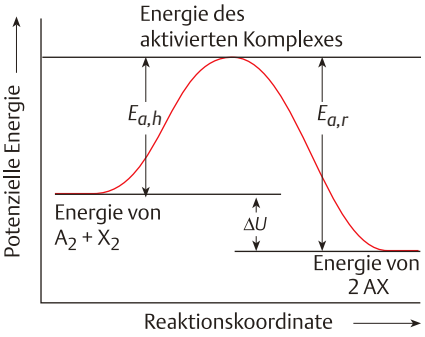


Abb. 16.10 Diagramm der potenziellen Energie für eine Reaktion:
$A_2 + X_2 \rightleftarrows [A_2X_2] \rightarrow 2\,AX$
$\Delta U = E_{a,h} - E_{a,r}$

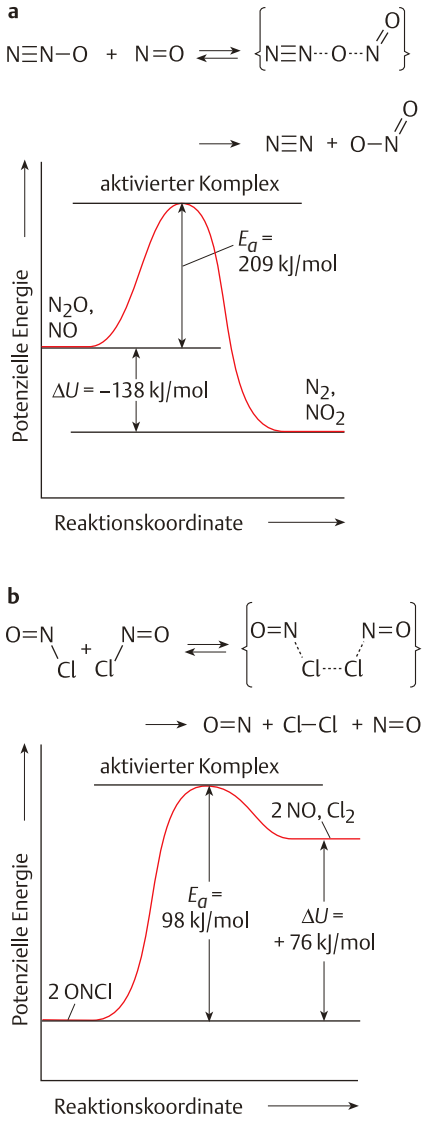


Abb. 16.11 Diagramme der potenziellen Energie für zwei einstufige Reaktionen.
a exotherme Reaktion;
b endotherme Reaktion.

Einmolekularer Reaktionsschritt (Reaktion erster Ordnung):
A → Produkte
$v = k \cdot c(A)$

Bimolekulare Reaktionsschritte (Reaktion zweiter Ordnung):
A + X → Produkte
$v = k \cdot c(A) \cdot c(X)$

2 A → Produkte
$v = k \cdot c^2(A)$

ßung zwischen den Elektronenwolken verhindert eine ausreichende Annäherung. In diesem Fall reicht die Energie der Moleküle nur dazu aus, den Aktivierungsberg ein Stück weit zu erklimmen. Dann stoßen sich die Moleküle wieder ab, sie „rollen" den Aktivierungsberg wieder herab und fliegen unverändert auseinander.

Nehmen wir an, die in Abb. 16.10 dargestellte Reaktion sei reversibel. Die Rückreaktion kann interpretiert werden, wenn wir das Diagramm von rechts nach links verfolgen. Die Aktivierungsenergie der Rückreaktion ist $E_{a,r}$ und die freigesetzte Energie bei der Bildung der Produkte (in diesem Fall A_2 und X_2) entspricht der Aktivierungsenergie der Hinreaktion, $E_{a,h}$. Die Reaktionsenergie, $\Delta U = E_{a,r} - E_{a,h}$ ist in diesem Fall positiv, die Reaktion ist endotherm.

Zwei Diagramme für die potenzielle Energie sind in Abb. 16.11 gezeigt; eines für eine exotherme, eines für eine endotherme, einstufige Reaktion. Bei der exothermen Reaktion zwischen den Stickstoffoxiden N_2O und NO ist im aktivierten Komplex die N—O-Bindung des N_2O geschwächt und gedehnt und eine neue Bindung, zwischen dem O-Atom und dem N-Atom des NO, ist partiell gebildet.

Der endotherme Zerfall von Nitrosylchlorid (ONCl) gemäß Abb. 16.11b verläuft über einen aktivierten Komplex, bei dem die N—Cl-Bindungen beider ONCl-Moleküle dabei sind aufzubrechen, während sich die neue Cl—Cl-Bindung zu bilden beginnt.

16.5 Geschwindigkeitsgesetze für einstufige Reaktionen

An einem einzelnen Reaktionsschritt kann ein einzelnes Reaktanden-Molekül oder es können zwei oder mehr Moleküle beteiligt sein. Bei einer Reaktion, die in einem Schritt abläuft, ist die Zahl der beteiligten Reaktanden-Moleküle maßgeblich für die Reaktionsordnung. Die Koeffizienten der Reaktionsgleichung erscheinen als Exponenten im Geschwindigkeitsgesetz. Wenn zum Beispiel ein Molekül A und zwei Moleküle X in einem Schritt miteinander reagieren, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zum Produkt der Konzentrationen $c(A) \cdot c^2(X)$. Die Reaktion ist insgesamt dritter Ordnung. *Diese Art Beziehung gilt nur für einstufige Reaktionen,* d. h. für Reaktionen, die in einem Schritt ablaufen; sie gilt nicht, wenn die Reaktion in einer Folge von Einzelschritten abläuft. Bei einstufigen Reaktionen treten folgende Fälle auf:

- **Einmolekulare Reaktionsschritte.** Wenn jeweils nur ein Reaktanden-Molekül am Reaktionsgeschehen beteiligt ist, ist die Reaktion erster Ordnung. Dieser Reaktionstyp tritt beim Zerfall oder bei der Umlagerung von energiereichen Molekülen auf. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist der Konzentration des Reaktanden A proportional.
- **Bimolekulare Reaktionsschritte.** Wir unterscheiden zwei Fälle. Der erste Fall betrifft die Reaktion zwischen unterschiedlichen Molekülen A und X, die durch Kollisionen zwischen diesen Molekülen stattfindet. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist der Zahl der A-X-Kollisionen pro Zeiteinheit proportional; sie ist der Konzentration von A und der Konzentration von X proportional. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist somit erster Ordnung bezüglich A und erster Ordnung bezüglich X und insgesamt zweiter Ordnung.
  Der zweite Fall bezieht sich auf die Reaktion, die durch Kollisionen von je zwei A-Molekülen abläuft. Nehmen wir an, es befinden sich n Moleküle A in einem Behälter. Die Zahl der Kollisionen eines einzelnen Moleküls A pro Zeiteinheit ist proportional zu $n - 1$, der Zahl der übrigen Moleküle. Die Gesamtzahl der Kollisionen pro Zeiteinheit ist proportional zu $\frac{1}{2}n(n-1)$; durch den Faktor $\frac{1}{2}$ wird jeder Stoß nur ein Mal gezählt (Kollision von Molekül 1 mit Molekül 2 ist identisch mit der Kollision von Molekül 2 mit Molekül 1). Da n groß ist, ist $\frac{1}{2}n(n-1)$ praktisch gleich $\frac{1}{2}n^2$. Da die Reaktionsgeschwindigkeit

der Zahl der Kollisionen pro Zeiteinheit proportional ist, und n proportional zur Konzentration von A ist, ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zum Quadrat der Konzentration von A.

- **Trimolekulare Reaktionsschritte.** Ein Reaktionsschritt, an dem drei Reaktandenmoleküle beteiligt sind, erfordert das gleichzeitige Zusammentreffen von drei Molekülen. Dreierstöße kommen wesentlich seltener als Zweierstöße vor. Viererstöße sind noch unwahrscheinlicher und werden bei der Erklärung chemischer Reaktionsabläufe nie berücksichtigt.

Trimolekulare Reaktionsschritte (Reaktion dritter Ordnung):

A + X + Z → Produkte

$v = k \cdot c(A) \cdot c(X) \cdot c(Z)$

2 A + X → Produkte

$v = k \cdot c^2(A) \cdot c(X)$

3 A → Produkte

$v = k \cdot c^3(A)$

16.6 Reaktionsmechanismen

Das Geschwindigkeitsgesetz für eine Reaktion muss experimentell bestimmt werden. Zu seiner Erklärung überlegt man sich einen Reaktionsmechanismus, der dem Geschwindigkeitsgesetz gerecht wird, unter Berücksichtigung von weiterem eventuell vorhandenem Datenmaterial, wie zum Beispiel dem Nachweis des Auftretens eines Zwischenproduktes. Da das tatsächliche molekulare Reaktionsgeschehen nur mit großem Messaufwand verfolgt werden kann, ist ein Reaktionsmechanismus meistens eine Hypothese.

Von den beiden Schritten der Reaktion zwischen NO und Fluor ist der erste wesentlich langsamer als der zweite. Im ersten Schritt werden die F-Atome langsam gebildet; kaum sind sie entstanden, werden sie im zweiten Schritt schnell verbraucht. Der erste Schritt ist der „Flaschenhals" der Reaktion, die Gesamtreaktion kann nicht schneller ablaufen als dieser Schritt. Da er die Gesamtgeschwindigkeit kontrolliert, nennt man ihn den **geschwindigkeitsbestimmenden** Schritt. Die Gesamtgeschwindigkeit entspricht der Geschwindigkeit des ersten Schritts, $v = v_1$ und $k = k_1$.

Gesamtreaktion:

$2\,NO + F_2 \rightarrow 2\,ONF$

$v = k \cdot c(NO) \cdot c(F_2)$

erster Schritt (langsam):

$NO + F_2 \rightarrow ONF + F$

$v_1 = k_1 \cdot c(NO) \cdot c(F_2)$

zweiter Schritt (schnell):

$NO + F \rightarrow ONF$

$v_2 = k_2 \cdot c(NO) \cdot c(F)$

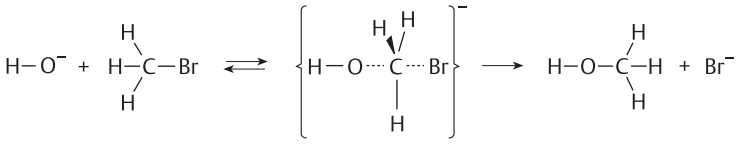
Einer Reaktionsgleichung kann man nicht entnehmen, ob die Reaktion in einem Schritt oder über mehrere Stufen abläuft. Zwei ähnliche Reaktionen mögen dies illustrieren. Die Reaktion von Brommethan (H_3CBr) mit OH^--Ionen unter Bildung von Methanol (H_3COH) ist zweiter Ordnung. Ein einstufiger Reaktionsmechanismus ist mit dem Geschwindigkeitsgesetz vereinbar.

$H_3C{-}Br + OH^- \rightarrow H_3C{-}OH + Br^-$

$v = k \cdot c(H_3CBr) \cdot c(OH^-)$

Bei dieser Reaktion greift das OH^--Ion das H_3CBr-Molekül von der Seite an, die dem Brom-Atom gegenüber liegt. In dem Maße, wie sich das OH^--Ion dem C-Atom nähert, löst sich die C—Br-Bindung und schließlich wird das Br^--Ion abgestoßen. Im Übergangszustand ist die C—O-Bindung partiell gebildet, die C—Br-Bindung gelockert. Im Übergangszustand liegt ein hypervalentes C-Atom mit einer Drei-Zentren-vier-Elektronen-Bindung vor (vgl. Abschnitt 9.8, S. 144).

***S_N2*-Mechanismus:**



Das OH^--Ion ist *nucleophil*, d. h. es wird von *Atomkernen* angezogen; bei der Reaktion wird das Brom-Atom des Brommethans durch eine OH-Gruppe substituiert. Einen Reaktionsmechanismus dieser Art nennt man einen S_N2-Mechanismus: eine **nucleophile Substitutionsreaktion zweiter Ordnung.**

Die ganz ähnliche Reaktion von *tertiär*-Butylbromid, $(H_3C)_3CBr$, mit OH^--Ionen ist hingegen erster Ordnung. Die Annäherung des OH^--Ions an das zentrale C-Atom wird durch die CH_3-Gruppen verhindert. Man nimmt in diesem Fall einen zweistufigen Mechanismus an, bei dem im ersten Schritt das $(H_3C)_3CBr$-Molekül zu Ionen dissoziiert; dieser Schritt ist geschwindigkeitsbestimmend, und dementsprechend entspricht das Geschwindigkeitsgesetz

***S_N1*-Mechanismus:**

$OH^- + (H_3C)_3C{-}Br \rightarrow (H_3C)_3C{-}OH + Br^-$

$v = k \cdot c((H_3C)_3CBr)$

erster Schritt (langsam):

$(H_3C)_3C{-}Br \rightarrow (H_3C)_3C^+ + Br^-$

$v_1 = k_1 \cdot c((H_3C)_3CBr)$

zweiter Schritt (schnell):

$(H_3C)_3C^+ + OH^- \rightarrow (H_3C)_3C{-}OH$

$v_2 = k_2 \cdot c((H_3C)_3C^+) \cdot c(OH^-)$

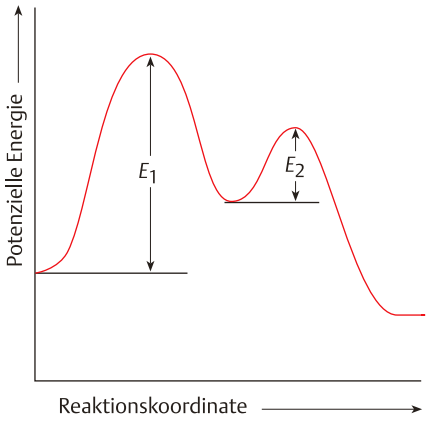


Abb. 16.12 Energiediagramm für einen zweistufigen Reaktionsmechanismus, bei dem der erste Schritt geschwindigkeitsbestimmend ist.

Gesamtreaktion:

$H_3COH + H^+ + Br^- \rightarrow H_3CBr + H_2O$

$v = k \cdot c(H_3COH) \cdot c(H^+) \cdot c(Br^-)$

Schritt 1:

$H_3COH + H^+ \rightarrow H_3COH_2^+$

$v_1 = k_1 \cdot c(H_3COH) \cdot c(H^+)$

Schritt 2:

$H_3COH_2^+ \rightarrow H_3COH + H^+$

$v_2 = k_2 \cdot c(H_3COH_2^+)$

Schritt 3 (der langsamste):

$Br^- + H_3COH_2^+ \rightarrow H_3CBr + H_2O$

$v = v_3 = k_3 \cdot c(H_3COH_2^+) \cdot c(Br^-)$

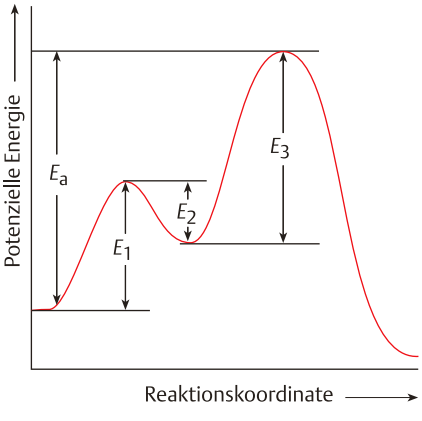


Abb. 16.13 Energiediagramm für einen dreistufigen Reaktionsmechanismus, bei dem der dritte Schritt geschwindigkeitsbestimmend ist und der zweite Schritt die Umkehrung des ersten Schritts ist.

demjenigen des ersten Schrittes, $v = v_1$, $k = k_1$. Man nennt diesen Reaktionsmechanismus einen S_N1-Mechanismus: eine **nucleophile Substitutionsreaktion erster Ordnung.** Bei der Spaltung der C—Br-Bindung verbleiben beide Elektronen der Bindung beim Br-Atom, also bei einem der Partneratome; diese Art der Bindungsspaltung nennt man *Heterolyse*, im Gegensatz zur *Homolyse*, bei der je ein Elektron bei einem der Partneratome bleibt.

Jeder Schritt einer mehrstufigen Reaktion hat einen Übergangszustand und eine Aktivierungsenergie. Eine zweistufige Reaktion, bei welcher der erste Schritt geschwindigkeitsbestimmend ist, so wie im letzten Beispiel, hat ein Energieprofil wie in Abb. 16.12**.** Die Aktivierungsenergie E_1 des ersten Schrittes ist in diesem Fall größer als die des zweiten Schrittes, E_2. Die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit wird davon bestimmt, wie schnell die reagierenden Moleküle die erste Aktivierungsbarriere überwinden.

Die Reaktion von Methanol (H_3COH) mit Bromwasserstoffsäure bietet ein Beispiel für einen mehrstufigen Reaktionsmechanismus, bei dem der erste Schritt nicht geschwindigkeitsbestimmend ist. Die Exponenten im Geschwindigkeitsgesetz entsprechen den Koeffizienten der Reaktionsgleichung (siehe Formelschema in der Randspalte). Ein Reaktionsmechanismus mit Dreierstößen wäre damit vereinbar. Wahrscheinlicher ist jedoch ein Reaktionsablauf über mehrere Stufen ohne Dreierstöße. Im ersten Schritt wird ein Zwischenprodukt, $H_3COH_2^+$, gebildet; dieses kann wieder zu H_3COH und H^+ zerfallen (Schritt 2) oder mit Br^- das Reaktionsprodukt bilden (Schritt 3). Der dritte Schritt ist der langsamste, er bestimmt die Gesamtgeschwindigkeit $v = v_3$.

Im Ausdruck für v_3 kommt die unbekannte Konzentration des Zwischenprodukts vor. Sie stellt sich nach einiger Zeit auf einen konstanten Wert ein, d. h. das Zwischenprodukt entsteht so schnell wie es verbraucht wird. Seine Bildungsgeschwindigkeit ist durch v_1 gegeben; verbraucht wird es in den Schritten 2 und 3 mit der gleichen Geschwindigkeit v_1, d. h.

$$v_1 = k_2 \cdot c(H_3COH_2^+) + k_3 \cdot c(H_3COH_2^+) \cdot c(Br^-)$$

Weil Schritt 3 wesentlich langsamer als Schritt 2 abläuft, gilt $k_3 \ll k_2$ und das Glied $k_3 \cdot c(H_3COH_2^+) \cdot c(Br^-)$ kann vernachlässigt werden:

$$v_1 = k_1 \cdot c(H_3COH) \cdot c(H^+) = k_2 \cdot c(H_3COH_2^+)$$

$$c(H_3COH_2^+) = \frac{k_1}{k_2} \cdot c(H_3COH) \cdot c(H^+)$$

Durch Substitution in das Geschwindigkeitsgesetz für den ersten Schritt erhalten wir

$$v = v_3 = \frac{k_1 \cdot k_3}{k_2} \cdot c(H_3COH) \cdot c(H^+) \cdot c(Br^-)$$

Mit $k = k_1 \cdot k_3/k_2$ entspricht das dem experimentell gefundenen Geschwindigkeitsgesetz.

Das Energieprofil für eine dreistufige Reaktion der geschilderten Art entspricht Abb. 16.13**.** Die zugehörigen Aktivierungsenergien E_1, E_2 und E_3 sind markiert.

Die Reaktion zwischen H_2-Gas und Br_2-Dampf bei 200 °C bietet ein Beispiel für den Reaktionsmechanismus einer **Kettenreaktion.** Bei ihrem Ablauf spielen vier Teilreaktionen eine Rolle:

1. Der *Kettenstart*, ausgelöst durch die homolytische Spaltung einiger Br_2-Moleküle in Br-Atome.
2. Die *Kettenfortpflanzung*, bei der ein Br-Atom mit einem H_2-Molekül reagiert, wobei ein Molekül des Reaktionsproduktes, HBr, und ein H-Atom entstehen; das H-Atom reagiert mit einem Br_2-Molekül, wobei ein weiteres Molekül HBr

und ein Br-Atom entstehen; das Br-Atom reagiert wieder mit einem H_2-Molekül usw. Der Zyklus dieser beiden Schritte wiederholt sich vielfach. Die sehr reaktiven H- und Br-Atome, die als Zwischenprodukte auftreten, halten den Kettenablauf aufrecht; man nennt sie die Kettenträger.

3. Der *Kettenrückschritt* tritt ein, wenn ein H-Atom mit einem HBr-Molekül kollidiert; dabei wird ein Molekül des Produkts (HBr) aufgebraucht und ein Molekül des Reaktanden H_2 zurückgebildet. Hierdurch verlangsamt sich die Gesamtreaktion, der Ablauf der Kettenreaktion wird dabei jedoch nicht unterbrochen, da ein Kettenträger (Br-Atom) gebildet wird.
4. Der *Kettenabbruch* erfolgt, wenn zwei Kettenträger zusammentreffen und ein Molekül H_2, Br_2 oder HBr bilden; diese Reaktion erfolgt vor allem an der Gefäßwand, die dabei die Reaktionsenergie aufnimmt.

Kettenreaktion

1. Kettenstart

$$Br_2 \rightarrow 2\ Br$$

2. Kettenfortpflanzung

$$Br + H_2 \rightarrow HBr + H$$
$$H + Br_2 \rightarrow HBr + Br$$

3. Kettenrückschritt

$$H + HBr \rightarrow H_2 + Br$$

4. Kettenabbruch

$$2\ Br \rightarrow Br_2$$
$$2\ H \rightarrow H_2$$
$$H + Br \rightarrow HBr$$

In ähnlicher Weise läuft die Reaktion von $H_2(g)$ mit $Cl_2(g)$ ab. Das Gemisch dieser Gase kann bei Raumtemperatur beliebig lange *im Dunkeln* aufbewahrt werden. Sowie blaues Licht eingestrahlt wird, kommt es zu einer heftigen Explosion (das Gemisch wird deshalb Chlorknallgas genannt). Das Licht löst den Kettenstart aus, wenn einzelne Chlor-Moleküle je ein Lichtquant absorbieren und daraufhin in Atome dissoziieren. Auch die Reaktion von H_2 mit Br_2 wird durch Licht gestartet; sie verläuft aber insgesamt wesentlich langsamer.

Da die beschriebene Kettenreation über Atome, d. h. über Radikale (Teilchen mit ungepaarten Elektronen) abläuft, spricht man hier von einem *Radikalkettenmechanismus*. Auch für die explosionsartig verlaufende Reaktion von H_2 mit O_2 wird ein solcher Mechanismus postuliert. Kettenreaktionen laufen im Allgemeinen sehr schnell ab, da fast jede Kollision im Kettenfortpflanzungszyklus eine effektive Kollision ist. Sehr schnell ablaufende, stark exotherme Reaktionen nennt man Explosionen.

$$2\ H_2 + O_2 \rightarrow 2\ H_2O$$

Innerhalb bestimmter Grenzen für die Mengenverhältnisse sind *alle* Gemische von leicht brennbaren Substanzen mit Sauerstoff oder Luft **explosiv**!

16.7 Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

Die Geschwindigkeitskonstante k ändert sich mit der Temperatur gemäß der **Arrhenius-Gleichung**. In ihr ist A eine Konstante, die für die jeweilige Reaktion charakteristisch ist, E_a ist die Aktivierungsenergie, R ist die ideale Gaskonstante und T die absolute Temperatur. Die Gleichung wurde 1889 von Svante Arrhenius hergeleitet.

Arrhenius-Gleichung:

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \qquad (16.9)$$

Bei einer einstufigen Reaktion entspricht der Faktor $e^{-E_a/RT}$ dem Bruchteil der Moleküle, deren Energie hoch genug ist, um die Aktivierungsbarriere zu überwinden (vgl. Abb. 16.10, S. 257). Mit der Konstanten A werden weitere Faktoren berücksichtigt, wie die notwendige gegenseitige geometrische Ausrichtung der Moleküle. Die Arrhenius-Gleichung gilt nicht exakt, ist aber im Allgemeinen eine gute Näherung.

Die Arrhenius-Gleichung gilt auch für mehrstufige Reaktionen. Bei einer Reaktion, die dem Verlauf von Abb. 16.12 folgt, sind die Arrhenius-Parameter A und E_a die gleichen wie für den ersten Schritt (A_1 und E_1), da der erste Schritt geschwindigkeitsbestimmend ist. Bei den meisten mehrstufigen Reaktionen sind A und E_a jedoch aus den Werten der Einzelschritte zusammengesetzt. Zum Beispiel gelten für die dreistufige Reaktion von H_3COH mit HBr (S. 260 und Abb. 16.13) wegen der Beziehung $k = k_1k_3/k_2$ die nebenstehenden Beziehungen. Wenn wir das Ergebnis für E_a mit Abb. 16.13 vergleichen, erkennen wir, dass die Aktivierungsenergie E_a für die Gesamtenergie der Höhe der Energiebarriere des dritten Schrittes gegenüber der Energie der Reaktanden entspricht.

$$k = \frac{k_1 \cdot k_3}{k_2}$$
$$= \frac{A_1 \cdot e^{-E_1/RT} \cdot A_3 \cdot e^{-E_3/RT}}{A_2 \cdot e^{-E_2/RT}}$$
$$= \frac{A_1 \cdot A_3}{A_2} \cdot e^{-(E_1+E_3-E_2)/RT}$$
$$A = \frac{A_1 \cdot A_3}{A_2}$$
$$E_a = E_1 + E_3 - E_2$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \qquad (16.10)$$

Berechnung der Aktivierungsenergie E_a aus k_1 und k_2 für zwei Temperaturen T_1 und T_2:

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2} \qquad \ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1}$$

Subtraktion:

$$\ln k_2 - \ln k_1 = -\frac{E_a}{RT_2} + \frac{E_a}{RT_1}$$

$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \qquad (16.11)$$

$$E_a = R \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) \qquad (16.12)$$

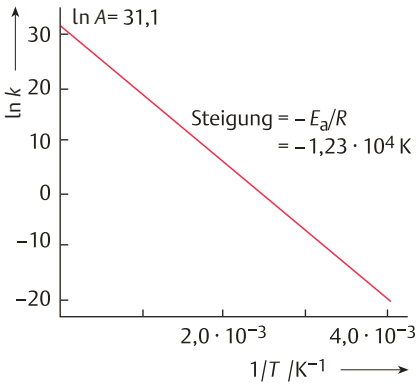


Abb. 16.14 Auftragung von ln k gegen $1/T$ für die Reaktion:
$2\,N_2O_5(g) \rightarrow 4\,NO_2(g) + O_2(g)$

$$2\,KClO_3(s) \xrightarrow[\text{Wärme}]{(MnO_2)} 2\,KCl(l) + 3\,O_2(g)$$

Unkatalysierte Reaktion:

$A + X \rightarrow AX$

Katalysierte Reaktion:

$A + Kat \rightarrow AKat$
$AKat + X \rightarrow AX + Kat$

Durch Logarithmieren der Arrhenius-Gleichung (16.9) kommen wir zur Gleichung (16.10), in der ln k in linearer Beziehung zu $1/T$ steht. Eine Auftragung von ln k gegen $1/T$ ergibt eine Gerade mit der Steigung $-E_a/R$ und dem Ordinatenabschnitt ln A (Abb. 16.14). Wenn k-Werte bei verschiedenen Temperaturen bestimmt und in dieser Art aufgetragen werden, so kann die Aktivierungsenergie E_a der Reaktion aus der Steigung der Geraden bestimmt werden. Die Werte für E_a und A können auch aus den Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 für zwei verschiedene Temperaturen T_1 und T_2 berechnet werden.

Beispiel 16.6

Für die Reaktion $2\,NOCl(g) \rightarrow 2\,NO(g) + Cl_2(g)$ gilt das Geschwindigkeitsgesetz

$$v(Cl_2) = k \cdot c^2(NOCl)$$

Bei $T_1 = 300$ K ist $k_1 = 2{,}6 \cdot 10^{-8}$ L/(mol · s) und bei $T_2 = 400$ K ist $k_2 = 4{,}9 \cdot 10^{-4}$ L/(mol · s)

Wie groß ist die Aktivierungsenergie?

Nach Gleichung (16.12) gilt:

$$E_a = R \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right)$$

$$= 8{,}31\ \text{J/(mol} \cdot \text{K)} \cdot \frac{300 \cdot 400\ \text{K}^2}{400 - 300\ \text{K}} \cdot \ln\left(\frac{4{,}9 \cdot 10^{-4}\ \text{L/(mol} \cdot \text{s)}}{2{,}6 \cdot 10^{-8}\ \text{L/(mol} \cdot \text{s)}}\right)$$

$$= 98{,}2 \cdot 10^3\ \text{J/mol} = 98{,}2\ \text{kJ/mol}$$

Weil k exponentiell von T abhängt, bedingt eine kleine Änderung von T eine relativ große Änderung für k und damit eine große Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit. Für die Reaktion im Beispiel 16.6 bewirkt eine Temperaturerhöhung um 100 K folgende Effekte:

von 300 auf 400 K:	18800fache Geschwindigkeitserhöhung
von 400 auf 500 K:	367fache Geschwindigkeitserhöhung

Man erkennt: Der Temperatureffekt ist erheblich und er ist bei niedrigen Temperaturen größer.

Die üblichen Aktivierungsenergien für viele Reaktionen liegen im Bereich von 60 bis 250 kJ/mol. Das sind Werte in der gleichen Größenordnung wie Bindungsenergien. Eine Temperaturerhöhung um 10 °C, von 300 auf 310 K, erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit zweifach, wenn E_a = 60 kJ/mol ist, und 25fach, wenn E_a = 250 kJ/mol ist.

16.8 Katalyse

Ein **Katalysator** ist ein Stoff, dessen Anwesenheit die Geschwindigkeit einer Reaktion erhöht, ohne dass er selbst verbraucht wird; er kann nach der Reaktion zurückerhalten werden. Sauerstoff kann durch Erhitzen von Kaliumchlorat ($KClO_3$) hergestellt werden. Wenn eine kleine Menge Mangandioxid (MnO_2) zugesetzt wird, erfolgt die Reaktion wesentlich schneller, und sie erfolgt schon bei niedrigerer Temperatur mit ausreichender Geschwindigkeit. Das Mangandioxid wirkt als Katalysator; nach der Reaktion ist es immer noch vorhanden. In der Reaktionsgleichung schreiben wir den Katalysator in Klammern über den Reaktionspfeil.

Damit ein Katalysator wirken kann, muss er in das Reaktionsgeschehen eingreifen. Eine katalysierte Reaktion verläuft auf einem anderen Weg, d. h. mit

einem anderen Mechanismus als die unkatalysierte Reaktion. Nehmen wir an, eine unkatalysierte Reaktion verlaufe über die Kollisionen von Molekülen A und X unter Bildung von AX. Die katalysierte Reaktion kann über einen zweistufigen Mechanismus ablaufen, bei dem zunächst A eine Verbindung AKat mit dem Katalysator (Kat) eingeht und dann AKat mit X reagiert, wobei der Katalysator zurückerhalten wird. Dieser kann dann erneut mit A reagieren, und deshalb ist eine kleine Menge des Katalysators ausreichend.

Der Katalysator eröffnet einen neuen Weg für den Ablauf der Reaktion, bei dem insgesamt die Aktivierungsenergie niedriger ist (Abb. 16.15). Die niedrigere Aktivierungsenergie bedingt die höhere Reaktionsgeschwindigkeit. Abb. 16.15 zeigt uns außerdem:

- Die Reaktionsenergie ΔU wird durch den Katalysator nicht geändert.
- Bei einer reversiblen Reaktion wird auch die Rückreaktion gleichermaßen katalysiert; die Aktivierungsenergie für die Rückreaktion ($E_{a,r}$) wird um den gleichen Betrag gesenkt wie die Aktivierungsenergie der Hinreaktion ($E_{a,h}$).

Bei der **homogenen Katalyse** ist der Katalysator in der gleichen Phase anwesend wie die Reaktanden. Ein Beispiel für eine homogene Katalyse ist der Effekt, den Chlorgas auf die Zersetzung von Distickstoffoxid hat. Distickstoffoxid, N_2O, ist ein bei Raumtemperatur recht reaktionsträges Gas, aber bei 600 °C zersetzt es sich zu Stickstoff und Sauerstoff. Für die unkatalysierte Reaktion nimmt man einen Reaktionsmechanismus an, bei dem durch Kollisionen zwischen N_2O-Molekülen zunächst N_2-Moleküle und O-Atome entstehen, die dann mit weiterem N_2O reagieren (siehe Formelschema in der Randspalte). Die Aktivierungsenergie beträgt 240 kJ/mol.

Eine Spur Chlorgas beschleunigt die Reaktion. Bei der Reaktionstemperatur, und vor allem im Licht, spalten sich einige Cl_2-Moleküle zu Cl-Atomen. Diese reagieren leicht mit den N_2O-Molekülen. Im letzten Schritt wird der Katalysator (Cl_2) zurückgebildet; die Reaktionsprodukte ($2\,N_2$ und O_2) sind die gleichen wie in der unkatalysierten Reaktion. Die Aktivierungsenergie in Anwesenheit von Chlor beträgt 140 kJ/mol und ist damit bedeutend geringer als ohne Katalysator.

Bei der **heterogenen Katalyse** liegen Katalysator und Reaktanden in verschiedenen Phasen vor. Der Katalysator ist in der Regel fest und die Reaktanden-Moleküle werden an seiner Oberfläche *adsorbiert*. Unter **Adsorption** versteht man das Haftenbleiben von Molekülen an der Oberfläche eines Feststoffes. Aktivkohle wird zum Beispiel in Gasmasken verwendet, weil schädliche Gase an ihrer Oberfläche haften bleiben. Bei der *physikalischen Adsorption* werden die Moleküle durch London-Kräfte an der Oberfläche festgehalten.

Bei der heterogenen Katalyse findet in der Regel eine *chemische* Adsorption oder **Chemisorption** statt, bei der die adsorbierten Moleküle durch chemische Bindungen an die Oberfläche gebunden werden. Durch das Eingehen solcher Bindungen wird die Verteilung der Elektronen im chemisorbierten Molekül verändert; manche Molekülbindungen können geschwächt oder sogar aufgebrochen werden. Wasserstoff-Moleküle werden zum Beispiel in Form von Wasserstoff-Atomen an der Oberfläche von Platin, Palladium und Nickel adsorbiert. Die chemisorbierte Schicht von Atomen oder Molekülen auf der Oberfläche des Katalysators tritt als Zwischenprodukt bei einer oberflächenkatalysierten Reaktion auf.

Die Zersetzung von Distickstoffoxid (N_2O) wird durch Gold katalysiert. Der angenommene Reaktionsmechanismus ist in Abb. 16.16 illustriert. Die Reaktionsschritte sind:

1. Chemisorption von $N_2O(g)$ auf der Gold-Oberfläche, wobei die N—O-Bindung geschwächt wird.
2. Bruch der N—O-Bindung und Abgang des N_2-Moleküls.
3. Vereinigung von O-Atomen auf der Gold-Oberfläche zu O_2-Molekülen, die dann in die Gasphase entweichen.

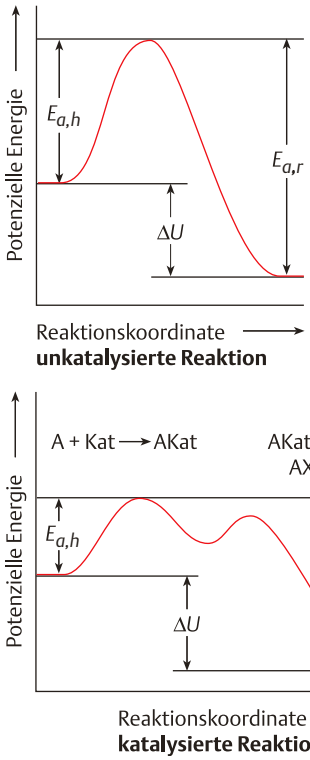


Abb. 16.15 Energiediagramme für den Ablauf einer Reaktion ohne und mit Katalysator.

N_2O-Zersetzung ohne Katalysator:

$$N_2O(g) \rightarrow N_2(g) + O(g)$$
$$O(g) + N_2O(g) \rightarrow N_2(g) + O_2(g)$$
$$2\,N_2O(g) \rightarrow 2\,N_2(g) + O_2(g)$$

N_2O-Zersetzung mit Cl_2 als Katalysator:

$$Cl_2(g) \rightarrow 2\,Cl(g)$$
$$N_2O(g) + Cl(g) \rightarrow N_2(g) + ClO(g) \quad \times 2$$
$$2\,ClO(g) \rightarrow Cl_2(g) + O_2(g)$$
$$2\,N_2O(g) \xrightarrow{(Cl_2)} 2\,N_2(g) + O_2(g)$$

N_2O-Zersetzung mit Au als Katalysator:

$$N_2O(g) \xrightarrow{(Au)} N_2O(\text{auf Au}) \quad \times 2$$
$$N_2O(\text{auf Au}) \longrightarrow N_2(g) + O(\text{auf Au}) \quad \times 2$$
$$2\,O(\text{auf Au}) \longrightarrow O_2(g)$$
$$2\,N_2O(g) \xrightarrow{(Au)} 2\,N_2(g) + O_2(g)$$

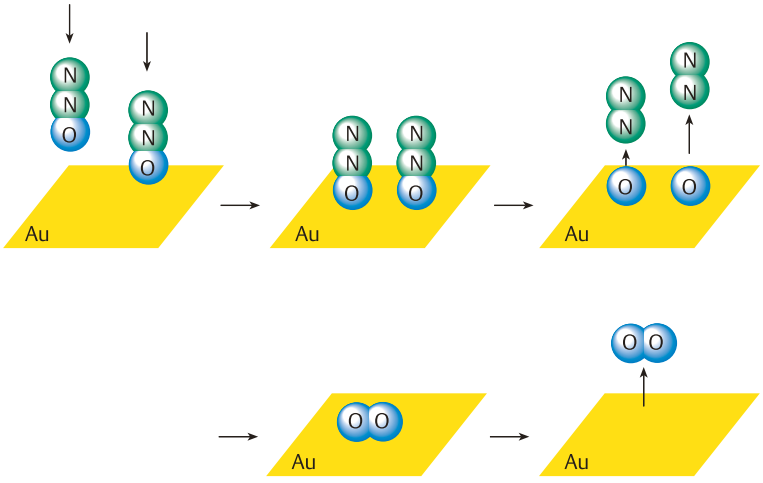


Abb. 16.16 Angenommene Reaktionsschritte bei der Zersetzung von N_2O an Gold zu N_2 und O_2.

Die Aktivierungsenergie der goldkatalysierten N_2O-Zersetzung liegt bei 120 kJ/mol und ist somit geringer als für die unkatalysierte (240 kJ/mol) oder chlorkatalysierte (140 kJ/mol) Reaktion. Bei der Katalyse durch Gold ist der zweite Reaktionsschritt geschwindigkeitsbestimmend. Die Reaktionsgeschwindigkeit dieses Schrittes ist proportional zum Anteil der Goldoberfläche, die mit chemisorbiertem N_2O belegt ist, und dieser Anteil ist proportional zum Druck des $N_2O(g)$. Wenn der Druck gering ist, ist nur ein Bruchteil der Oberfläche belegt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist dann proportional zum N_2O-Druck und damit zur N_2O-Konzentration; die Zersetzung ist eine Reaktion erster Ordnung: $v = k \cdot c(N_2O)$.

Bei hohem N_2O-Druck wird die Goldoberfläche vollständig belegt; der Anteil der belegten Oberfläche ist 1 und die Reaktionsgeschwindigkeit ist unabhängig von der Konzentration des N_2O; die Zersetzung ist dann eine Reaktion nullter Ordnung: $v = k$.

Die Elektronenstruktur und die Anordnung der Atome an der Oberfläche des Katalysators bestimmen seine Aktivität. Gitterfehler und Unregelmäßigkeiten können aktive Orte sein. Zusatzstoffe, *Promotoren* genannt, können die Oberfläche verändern und die katalytische Wirksamkeit steigern. Bei der Synthese von Ammoniak (NH_3) dient Eisen als Katalysator, dessen Wirksamkeit durch Zusatz von Spuren Kalium oder Vanadium erhöht wird.

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \xrightarrow{(Fe)} 2\,NH_3(g)$$

Katalysatorgifte sind Substanzen, die die Wirksamkeit eines Katalysators unterbinden. Zum Beispiel können kleine Mengen Arsen die katalytische Wirkung von Platin bei der Herstellung von Schwefeltrioxid (SO_3) aus Schwefeldioxid (SO_2) zum Erliegen bringen; vermutlich bildet sich Platinarsenid auf der Platinoberfläche. Im Allgemeinen ist die Wirksamkeit von Katalysatoren sehr spezifisch. Ausgehend von bestimmten Reaktanden kann ein Katalysator die Bildung bestimmter Produkte bewirken, während mit einem anderen Katalysator ganz andere Produkte entstehen. Zum Beispiel kann man aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff verschiedene Produkte synthetisieren, je nach Katalysator und Reaktionsbedingungen. Mit Kobalt oder Nickel als Katalysator entsteht ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen, darunter Methan (CH_4). Mit einer Mischung von Zinkoxid und Chrom(III)-oxid als Katalysator entsteht dagegen Methanol (H_3COH).

$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \xrightarrow{(Pt)} 2\,SO_3(g)$$

$$CO(g) + 3\,H_2(g) \xrightarrow{(Ni)} CH_4(g) + H_2O(g)$$

$$CO(g) + 2\,H_2(g) \xrightarrow{(ZnO/Cr_2O_3)} H_3COH(g)$$

Zur Reinigung von Automobil-Abgasen dient ein Katalysator aus Palladium (Abb. 16.17). Durch unvollständige Verbrennung des Benzins enthalten die Abgase Kohlenmonoxid; außerdem ist Stickstoffmonoxid vorhanden, das bei den

hohen Temperaturen zum Zeitpunkt der Verbrennung aus Luftstickstoff und -sauerstoff entsteht. Der Katalysator fördert die Reaktion zwischen Stickstoffoxid und Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid und Stickstoff. Weil der Katalysator durch Blei vergiftet wird, bleibt seine Wirkung nur erhalten, wenn bleifreies Benzin benutzt wird. Damit das richtige stöchiometrische CO/NO-Verhältnis vorhanden ist, wird das Kraftstoff/Luft-Verhältnis elektronisch geregelt. Zu diesem Zweck dient die λ-Sonde, die den Rest-Sauerstoffgehalt im Abgas misst.

Zahlreiche industrielle Prozesse beruhen auf Reaktionen, die durch Katalysatoren ermöglicht werden. Von besonderer Bedeutung für alle Lebewesen sind biochemische Katalysatoren, die **Enzyme** genannt werden. Dabei handelt es sich um außerordentlich kompliziert aufgebaute Verbindungen, die chemische Vorgänge im Organismus katalysieren, zum Beispiel bei der Verdauung, Atmung und beim Aufbau von Zellen. Im Organismus läuft eine große Zahl komplexer chemischer Reaktionen bei einer relativ niedrigen Temperatur ab. Sie können nur ablaufen, weil Tausende von Enzymen daran mitwirken, von denen jedes eine ganz spezifische Funktion hat. Die Erforschung des Aufbaus und der Wirkungsweise von Enzymen dient der Aufgabe, die Mechanismen und Ursachen von Krankheiten herauszufinden.

$$2\,CO(g) + 2\,NO(g) \xrightarrow{(Pd)} 2\,CO_2(g) + N_2(g)$$

Die λ-Sonde besteht aus Yttrium-haltigem ZrO_2, welches bei höheren Temperaturen ein O^{2-}-Ionenleiter ist. Seine Leitfähigkeit hängt vom Sauerstoff-Partialdruck ab.

Abb. 16.17 Innenansicht eines Abgaskatalysators für Automobile. Quelle: Umicore AG, Hanau

Übungsaufgaben

(Lösungen s. S. 647)

16.1 Für eine Reaktion, bei der A und X zu Z reagieren, wurden die folgenden Daten aus drei Experimenten erhalten.

a. Wie lautet das Geschwindigkeitsgesetz?
b. Wie groß ist die Geschwindigkeitskonstante *k*?

$\frac{c(A)}{mol \cdot L^{-1}}$	$\frac{c(X)}{mol \cdot L^{-1}}$	Bildungsgeschwindigkeit von Z/(mol · L^{-1} s^{-1})
0,30	0,15	$7{,}0 \cdot 10^{-4}$
0,60	0,30	$2{,}8 \cdot 10^{-3}$
0,30	0,30	$1{,}4 \cdot 10^{-3}$

16.2 Für die Reaktion A → X + Z lautet das Geschwindigkeitsgesetz

$v(A) = k \cdot c^x(A)$

Der Zahlenwert von *k* sei 0,100, die Konzentration von A sei *c*(A) = 0,050 mol/L. In welchen Einheiten ist *k* anzugeben und wie groß ist die Reaktionsgeschwindigkeit, wenn die Reaktion nach

a. der nullten,
b. der ersten,
c. der zweiten Ordnung abläuft?

16.3 Die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion A → X + Z hängt nur von *c*(A) ab. Die Reaktionsgeschwindigkeit beträgt *v*(A) = 0,0080 mol/(Ls) wenn *c*(A) = 0,20 mol/L. Wie groß ist *k*, wenn die Reaktion nach

a. der nullten,
b. der ersten,
c. der zweiten Ordnung abläuft?

16.4 Die Reaktion

$2\,NO(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2\,ONCl(g)$

ist zweiter Ordnung bezüglich NO(g), erster Ordnung bezüglich $Cl_2(g)$ und insgesamt dritter Ordnung. Vergleichen Sie die Anfangsgeschwindigkeit in einem Gemisch von 0,02 mol NO(g) und 0,02 mol $Cl_2(g)$ in einem 1-L-Behälter mit:

a. der Reaktionsgeschwindigkeit, wenn die Hälfte des NO verbraucht ist,
b. der Reaktionsgeschwindigkeit, wenn die Hälfte des Cl_2 verbraucht ist,
c. der Reaktionsgeschwindigkeit, wenn zwei Drittel des NO verbraucht sind,
d. der Anfangsgeschwindigkeit eines Gemisches aus 0,02 mol NO(g) und 0,02 mol $Cl_2(g)$ in einem 0,5-L-Gefäß.

16.5 Die einstufige Reaktion

$NO_2Cl(g) + NO(g) \rightarrow NO_2(g) + ONCl(g)$

ist reversibel. $E_{a,h}$ = 28,9 kJ/mol; $E_{a,r}$ = 41,8 kJ/mol. Zeichnen Sie ein Energiediagramm für den Reaktionsablauf. Wie groß ist ΔU?

16

16.6 Die Reaktion

$C_2H_5Cl(g) \rightarrow C_2H_4(g) + HCl(g)$

verläuft nach der ersten Ordnung mit $k = 1{,}60 \cdot 10^{-6}\ s^{-1}$ bei 650 K. Die Anfangskonzentration sei $c(C_2H_5Cl)$ = 0,165 mol/L

a. Wie groß ist $c(C_2H_5Cl)$ nach 125 Stunden?
b. Nach wie viel Stunden ist $c(C_2H_5Cl)$ = 0,100 mol/L?
c. nach wie viel Stunden sind 75,0 % des C_2H_5Cl zersetzt?
d. Wie groß ist die Halbwertszeit des $C_2H_5Cl(g)$?
e. Bei 600 K ist $k = 3{,}5 \cdot 10^{-8}\ s^{-1}$. Wie groß ist die Aktivierungsenergie?

16.7 Die Reaktion

$2\,NO_2(g) \rightarrow 2\,NO(g) + O_2(g)$

verläuft nach der zweiten Ordnung mit k = 0,755 L/(mol · s) bei 603 K. Die Anfangskonzentration sei $c(NO_2)$ = 0,00650 mol/L.

a. Wie groß ist $c(NO_2)$ nach 125 s?
b. Nach wie viel Sekunden ist $c(NO_2)$ = 0,00100 mol/L?
c. Welche Halbwertszeit gilt für die Zersetzung des Stickstoffdioxids?

16.8 Die Zersetzung von N_2O_5 gemäß

$2\,N_2O_5(g) \rightarrow 4\,NO_2(g) + O_2(g)$

verläuft nach der ersten Ordnung. Die Halbwertszeit beträgt 21,8 min bei 45 °C. Wie groß ist die Geschwindigkeitskonstante bei dieser Temperatur?

16.9 Die Zersetzung von Cyclobutan gemäß

$C_4H_8(g) \rightarrow 2\,C_2H_4(g)$

verläuft nach der ersten Ordnung. Die Halbwertszeit beträgt 1,57 h bei 700 K. Wie groß ist die Geschwindigkeitskonstante bei dieser Temperatur?

16.10 Für die Zersetzung von $SO_2Cl_2(g)$ bei 320 °C gemäß

$SO_2Cl_2(g) \rightarrow SO_2(g) + Cl_2(g)$

wurden die folgenden Werte gemessen. Ermitteln Sie die Reaktionsordnung graphisch.

t/min	$c(SO_2Cl_2)/(mol \cdot L^{-1})$
0	0,0450
100	0,0394
200	0,0345
300	0,0302
500	0,0233
700	0,0179

16.11 Für die Zersetzung von $Cl_2O_7(g)$ bei 100 °C gemäß

$2\,Cl_2O_7(g) \rightarrow 2\,Cl_2(g) + 7\,O_2(g)$

wurden die folgenden Werte gemessen. Ermitteln Sie die Reaktionsordnung graphisch.

t/min	$c(Cl_2O_7)/(mmol \cdot L^{-1})$
0	60,0
15,5	48,2
25,0	42,1
50,0	29,5
60,0	25,6
72,5	21,4

16.12 Bei Temperaturen über 200 °C verläuft die Reaktion

$2\,ICl(g) + H_2(g) \rightarrow I_2(g) + 2\,HCl(g)$

nach der ersten Ordnung bezüglich ICl und nach der ersten Ordnung bezüglich H_2. Schlagen Sie einen zweistufigen Reaktionsmechanismus vor, bei dem der erste Schritt geschwindigkeitsbestimmend ist.

16.13 Die Reaktion

$2\,NO_2Cl(g) \rightarrow 2\,NO_2(g) + Cl_2(g)$

verläuft nach der ersten Ordnung. Schlagen Sie einen zweistufigen Reaktionsmechanismus vor, bei dem der erste Schritt geschwindigkeitsbestimmend ist.

16.14 Das Geschwindigkeitsgesetz für die Reaktion

$2\,NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,NO_2(g)$

ist zweiter Ordnung bezüglich NO(g) und erster Ordnung bezüglich O_2(g). Folgende sei die Reaktionsfolge:

$NO + O_2 \xrightarrow{k_1} NO_3$

$NO_3 \xrightarrow{k_2} NO + O_2$

$NO_3 + NO \xrightarrow{k_3} 2\,NO_2$

Der dritte Schritt ist geschwindigkeitsbestimmend. Nehmen Sie an, dass sich $c(NO_3)$ nach kurzer Zeit auf einen konstanten Wert einstellt. Zeigen Sie, wie der Reaktionsmechanismus zum Geschwindigkeitsgesetz führt.

16.15 Das Geschwindigkeitsgesetz für die Reaktion

$N_2O_5(g) + NO(g) \rightarrow 3\,NO_2(g)$

lautet:

$$v(N_2O_5) = -\frac{k_1 \cdot k_3 \cdot c(N_2O_5) \cdot c(NO)}{k_2 \cdot c(NO_2) + k_3 \cdot c(NO)}$$

Folgende Reaktionsfolge wird angenommen:

$N_2O_5 \xrightarrow{k_1} NO_2 + NO_3$

$NO_2 + NO_3 \xrightarrow{k_2} N_2O_5$

$NO + NO_3 \xrightarrow{k_3} 2\,NO_2$

$c(NO_3)$ stellt sich nach kurzer Zeit auf einen konstanten Wert ein. Zeigen Sie, wie dieser Reaktionsmechanismus zum Geschwindigkeitsgesetz führt.

16.16 Für die Reaktion

$NO_2Cl(g) + NO(g) \rightarrow NO_2(g) + ONCl(g)$

ist $A = 8{,}3 \cdot 10^8$ und $E_a = 28{,}9$ kJ/mol. Die Reaktion ist erster Ordnung bezüglich NO_2Cl und erster Ordnung bezüglich NO. Wie groß ist die Geschwindigkeitskonstante bei 500 K?

16.17 Für die Reaktion

$NO(g) + N_2O(g) \rightarrow NO_2(g) + N_2(g)$

ist $A = 2{,}5 \cdot 10^{11}$ und $E_a = 209$ kJ/mol. Die Reaktion ist erster Ordnung bezüglich NO und erster Ordnung bezüglich N_2O. Wie groß ist k bei 1000 K?

16.18 Die Reaktion

$2\,NO(g) \rightarrow N_2(g) + O_2(g)$

ist zweiter Ordnung mit $k = 0{,}143$ L/(mol · s) bei 1400 K und $k = 0{,}659$ L/(mol · s) bei 1500 K. Wie groß ist die Aktivierungsenergie?

16.19 Die Reaktion

$HI(g) + CH_3I(g) \rightarrow CH_4(g) + I_2(g)$

ist erster Ordnung bezüglich HI und bezüglich CH_3I und insgesamt zweiter Ordnung. Bei 430 K ist $k = 1{,}7 \cdot 10^{-5}$ L/(mol · s) und bei 450 K ist $k = 9{,}6 \cdot 10^{-5}$ L/(mol · s). Wie groß ist die Aktivierungsenergie?

16.20 Die Reaktion

$C_2H_4(g) + H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g)$

ist erster Ordnung bezüglich C_2H_4, erster Ordnung bezüglich H_2 und insgesamt zweiter Ordnung. Die Aktivierungsenergie beträgt 181 kJ/mol und die Geschwindigkeitskonstante ist $1{,}3 \cdot 10^{-3}$ L/(mol · s) bei 700 K. Wie groß ist k bei 730 K?

16.21 Eine Reaktion ist bei 400 K in 1,50 min und bei 430 K in 0,50 min zu 50 % abgelaufen. Wie groß ist die Aktivierungsenergie der Reaktion?

16.22 Wie groß ist die Aktivierungsenergie einer Reaktion, deren Geschwindigkeit sich verzehnfacht, wenn die Temperatur von 300 auf 310 K erhöht wird?

17 Das chemische Gleichgewicht

Übersicht

17.1 Reversible Reaktionen und chemisches Gleichgewicht · *269*

17.2 Die Gleichgewichtskonstante K_c · *270*

17.3 Die Gleichgewichtskonstante K_p · *273*

17.4 Das Prinzip des kleinsten Zwanges · *275*

Übungsaufgaben · *276*

Zusammenfassung

Vermischt man Substanzen, die miteinander eine reversible chemische Reaktion eingehen, so stellt sich ein dynamischer *Gleichgewichtszustand* ein. In diesem Zustand verläuft die Hinreaktion genauso schnell wie die Rückreaktion, und die Konzentrationen aller beteiligten Substanzen bleiben konstant. Die Konzentrationen stehen zueinander in einem Verhältnis, welches durch das *Massenwirkungsgesetz* erfasst wird. Für die allgemeine Reaktion

$$a\,A + e\,E \rightleftarrows x\,X + z\,Z$$

lautet das Massenwirkungsgesetz

$$\frac{c^x(X) \cdot c^z(Z)}{c^a(A) \cdot c^e(E)} = K$$

Die *Gleichgewichtskonstante K* ist temperaturabhängig; sie ist aber unabhängig von den anwesenden Stoffmengen, vom Druck oder von der An- oder Abwesenheit eines Katalysators. Wenn *K* einen großen Zahlenwert hat, so liegt das Gleichgewicht auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung, d. h. es läuft weitgehend die Hinreaktion ab, die Rückreaktion dagegen nur in geringerem Maße. Wenn *K* klein ist, ist es umgekehrt, das Gleichgewicht liegt dann auf der linken Seite.

Der *Reaktionsquotient Q* entspricht dem Ausdruck für *K*, wenn beliebige Konzentrationen vorliegen. Ein Gleichgewichtszustand liegt vor, wenn $Q = K$; wenn $Q < K$, so läuft die Reaktion von links nach rechts ab, bis sich das Gleichgewicht eingestellt hat, und wenn $Q > K$, so läuft die Reaktion von rechts nach links ab. Ein Gleichgewicht zwischen Substanzen in verschiedenen Phasen wird *heterogenes Gleichgewicht* genannt. Im entsprechenden Ausdruck für das Massenwirkungsgesetz erscheinen keine Konzentrationswerte für reine Feststoffe oder reine Flüssigkeiten.

Bei Gleichgewichten, an denen Gase beteiligt sind, können im Massenwirkungsgesetz Partialdrücke anstelle von Stoffmengenkonzentrationen eingesetzt werden. Zur Kennzeichnung der Gleichgewichtskonstanten verwendet man das Symbol K_c, wenn das Massenwirkungsgesetz mit Stoffmengenkonzentrationen, und K_p, wenn es mit Partialdrücken formuliert wird. Zwischen den Konstanten K_c und K_p besteht die Beziehung

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$$

wobei Δn die Differenz zwischen den Molzahlen der Gase auf der rechten und der linken Seite der Reaktionsgleichung ist.

Das *Prinzip des kleinsten Zwanges* ermöglicht Vorhersagen darüber, wie sich ein Gleichgewicht verlagert, wenn ein äußerer Zwang darauf ausgeübt wird: Das System weicht dem Zwang aus. Wenn der Zwang in einer *Konzentrationserhöhung* einer der beteiligten Substanzen besteht, so verlagert sich das Gleichgewicht unter Verbrauch der betreffenden Substanz; bei *Konzentrationsverringerung* einer Substanz verlagert sich das Gleichgewicht unter Bildung der Substanz. *Druckerhöhung* verlagert das Gleichgewicht auf die Seite, bei der die geringere Stoffmenge von Gasen vorliegt. *Temperaturerhöhung* verschiebt das Gleichgewicht in die Richtung, in welche die endotherme Reaktion abläuft, indem sich die Gleichgewichtskonstante entsprechend ändert. Ein Katalysator beschleunigt die Einstellung des Gleichgewichts, aber nicht seine Lage.

Schlüsselworte (s. Glossar)

Chemisches Gleichgewicht
Gleichgewichtskonstante (K_c, K_p)
Massenwirkungsgesetz
heterogenes Gleichgewicht

Reaktionsquotient
Prinzip des kleinsten Zwanges

Unter geeigneten Bedingungen reagiert Stickstoff mit Wasserstoff unter Bildung von Ammoniak. Andererseits zersetzt sich Ammoniak bei ausreichend hohen Temperaturen wieder zu Stickstoff und Wasserstoff. Die Reaktion ist reversibel,

sie kann in beiden Richtungen verlaufen. Um dies in einer Gleichung zum Ausdruck zu bringen, verwenden wir den Doppelpfeil ⇄.

Alle reversiblen Prozesse tendieren zum Erreichen eines Gleichgewichtszustands. Bei einer chemischen Reaktion wird der Gleichgewichtszustand erreicht, wenn die Reaktion in der einen Richtung (Hinreaktion) genauso schnell abläuft wie in der umgekehrten Richtung (Rückreaktion).

17.1 Reversible Reaktionen und chemisches Gleichgewicht

Betrachten wir die reversible Reaktion

$$A_2(g) + X_2(g) \rightleftarrows 2\,AX(g)$$

Nehmen wir an, wir vermischen A_2 und X_2 in einem Behälter. Sie werden reagieren und AX bilden. In dem Maße, wie diese Hinreaktion abläuft, werden sich die Konzentrationen von A_2 und von X_2 verringern (Abb. 17.1), und dementsprechend wird die Reaktionsgeschwindigkeit abnehmen. Zu Beginn des Versuchs kann die Rückreaktion nicht stattfinden, da kein AX vorhanden ist. In dem Maße, wie während der Hinreaktion AX gebildet wird, setzt die Rückreaktion jedoch ein; sie verläuft anfangs langsam, da die AX-Konzentration noch klein ist, und wird dann allmählich schneller.

Nach einiger Zeit hat die Geschwindigkeit der Hinreaktion so weit abgenommen und die der Rückreaktion so weit zugenommen, dass beide gleich schnell verlaufen. Zu diesem Zeitpunkt hat sich das **chemische Gleichgewicht** eingestellt: Zwei entgegengesetzte Vorgänge laufen gleich schnell ab.

Im Gleichgewichtszustand bleiben die Konzentrationen aller beteiligten Substanzen konstant. Die Konzentration von AX bleibt konstant, weil es durch die Hinreaktion genauso schnell gebildet wird, wie es durch die Rückreaktion wieder verbraucht wird; entsprechendes gilt für A_2 und X_2. Es handelt sich um ein *dynamisches Gleichgewicht*. Nach wie vor wird AX ständig gebildet und verbraucht; die Konstanz der Konzentration bedeutet nicht, dass die Einzelprozesse zum Stillstand gekommen sind. In Abb. 17.1 ist der Zeitpunkt des Erreichens des Gleichgewichts mit t_G bezeichnet.

Nehmen wir an, sowohl die Hin- wie die Rückreaktion verlaufen in einem Schritt. Dann können wir die entsprechenden Geschwindigkeitsgesetze formulieren. Im Gleichgewichtszustand ist die Geschwindigkeit der Hinreaktion, v_h, genauso groß wie diejenige der Rückreaktion, v_r. Durch Gleichsetzung der beiden Geschwindigkeitsgleichungen (17.1) und (17.2) erhalten wir eine neue Gleichung. Indem wir $k_h/k_r = K$ setzen, erhalten wir Gleichung (17.3), die es gestattet, Aussagen über die Konzentrationsverhältnisse im Gleichgewichtszustand zu machen. Die Größe K nennen wir die **Gleichgewichtskonstante**.

Der Zahlenwert der Gleichgewichtskonstanten K ist temperaturabhängig. Bei einer gegebenen Temperatur stellen sie die Konzentrationen von A_2, X_2 und AX bei Erreichen des Gleichgewichtszustands auf Werte ein, mit denen Gleichung (17.3) erfüllt ist. Bei einer anderen Temperatur hat K einen anderen Zahlenwert und andere Konzentrationen stellen sich ein.

Gleichung (17.3) ist ein Beispiel für das **Massenwirkungsgesetz**. Für eine allgemeine chemische Reaktion (17.4) gilt die allgemeine Formulierung (17.5) des Massenwirkungsgesetzes. Durch Konvention werden die Konzentrationen der Substanzen auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung in den Zähler geschrieben, die der linken Seite in den Nenner. Als Beispiel ist die Formulierung des Massenwirkungsgesetzes für die Reaktion von HCl mit O_2 auf der nächsten Seite angegeben. Wenn die Reaktionsgleichung in der umgekehrten Reihenfolge formuliert wird ($x\,X + z\,Z \rightleftarrows a\,A + e\,E$), so werden Zähler und

Einzelreaktionen:

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightarrow 2\,NH_3(g)$$
$$2\,NH_3(g) \rightarrow N_2(g) + 3\,H_2(g)$$

Zusammengefasst:

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftarrows 2\,NH_3(g)$$

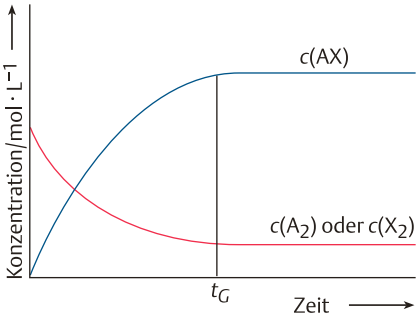


Abb. 17.1 Verlauf der Konzentrationen der beteiligten Substanzen für die Reaktion $A_2 + X_2 \rightleftarrows 2\,AX$.
Das Gleichgewicht hat sich zur Zeit t_G eingestellt.

Hinreaktion:

$$v_h = k_h \cdot c(A_2) \cdot c(X_2) \qquad (17.1)$$

Rückreaktion:

$$v_r = k_r \cdot c^2(AX) \qquad (17.2)$$

Gleichgewicht:

$$v_h = v_r$$
$$k_h \cdot c(A_2) \cdot c(X_2) = k_r \cdot c^2(AX)$$
$$\frac{c^2(AX)}{c(A_2) \cdot c(X_2)} = \frac{k_h}{k_r} = K \qquad (17.3)$$

Allgemeine Formulierung des Massenwirkungsgesetzes:

$$a\,A + e\,E \rightleftarrows x\,X + z\,Z \qquad (17.4)$$

$$\frac{c^x(X) \cdot c^z(Z)}{c^a(A) \cdot c^e(E)} = K \qquad (17.5)$$

Beispiel:

$$4\,HCl(g) + O_2(g) \rightleftarrows 2\,H_2O(g) + 2\,Cl_2(g)$$

$$\frac{c^2(H_2O) \cdot c^2(Cl_2)}{c^4(HCl) \cdot c(O_2)} = K$$

Beispiel für eine mehrstufige Reaktion:

$$NO_2Cl \underset{k_1'}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} NO_2 + Cl$$

$$NO_2Cl + Cl \underset{k_2'}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} NO_2 + Cl_2$$

$$2\,NO_2Cl \rightleftarrows 2\,NO_2 + Cl_2$$

$$\frac{c(NO_2) \cdot c(Cl)}{c(NO_2Cl)} = \frac{k_1}{k_1'} = K_1$$

$$\frac{c(NO_2) \cdot c(Cl_2)}{c(NO_2Cl) \cdot c(Cl)} = \frac{k_2}{k_2'} = K_2$$

$$K_1 \cdot K_2 = \frac{c(NO_2) \cdot c(Cl)}{c(NO_2Cl)} \cdot \frac{c(NO_2) \cdot c(Cl_2)}{c(NO_2Cl) \cdot c(Cl)}$$

$$= \frac{c^2(NO_2) \cdot c(Cl_2)}{c^2(NO_2Cl)} = K$$

$$K = K_1 \cdot K_2$$

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftarrows 2\,HI(g)$$

Nenner in Gleichung (17.5) vertauscht; die zugehörige Gleichgewichtskonstante hat dann den Zahlenwert $K' = 1/K$.

Bei der Herleitung des Massenwirkungsgesetzes hatten wir für die Hin- und für die Rückreaktion einstufige Reaktionen angenommen. Das Massenwirkungsgesetz gilt aber allgemein auch für beliebige mehrstufige Reaktionen, sofern sie reversibel sind. Nehmen wir als Beispiel die Zersetzungsreaktion von NO_2Cl zu NO_2 und Cl_2, die in zwei Schritten abläuft. Da die Gesamtreaktion reversibel ist, müssen auch die Einzelschritte reversibel sein. Wenn das Gesamtsystem im Gleichgewicht ist, müssen auch die einzelnen Reaktionsschritte im Gleichgewicht sein, und für jeden von ihnen kann das Massenwirkungsgesetz formuliert werden. Wie die nebenstehende Rechnung zeigt, ergibt sich die Reaktionsgleichung durch Addition der Reaktionsgleichungen der einzelnen Schritte. Die dazugehörige Gleichgewichtskonstante K ergibt sich aus dem Produkt der Gleichgewichtskonstanten K_1 und K_2 der Einzelschritte. Diese Aussage gilt allgemein: *Für eine Bruttoreaktion, deren Reaktionsgleichung als Summe der Reaktionsgleichungen von Einzelreaktionen (oder Reaktionsschritten) angegeben werden kann, ist die Gleichgewichtskonstante gleich dem Produkt der Gleichgewichtskonstanten für die Einzelreaktionen (oder Schritte).*

17.2 Die Gleichgewichtskonstante K_c

Bei der Formulierung des Massenwirkungsgesetzes sind Stoffmengenkonzentrationen einzusetzen (mol/L), und deshalb wird die zugehörige Gleichgewichtskonstante zuweilen mit K_c bezeichnet. Der Zahlenwert von K_c muss für eine gegebene Reaktion und Temperatur experimentell ermittelt werden.

Man kann von einem beliebigen Gemisch der beteiligten Stoffe ausgehen; man kann die Substanzen einsetzen, die auf der linken Seite oder die auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung stehen, oder man kann eine Kombination davon nehmen. Die in Tab. 17.1 aufgelisteten Versuchsergebnisse für die nebenstehende Reaktion wurden durch verschiedene Versuchsansätze erhalten:

1. Reines HI wurde eingesetzt
2. H_2 und I_2 wurden vermischt
3. H_2 und HI wurden vermischt
4. H_2, I_2 und HI wurden vermischt

Nachdem sich das Gleichgewicht eingestellt hat, sind die Konzentrationen bei jedem der vier Versuche verschieden. Setzt man die Werte in das Massenwirkungsgesetz ein, ergibt sich aber in allen Fällen der gleiche Wert für K_c.

Tab. 17.1 Beispiele für Gleichgewichtssysteme für die Reaktion $H_2(g) + I_2(g) \rightleftarrows 2\,HI(g)$ bei 425 °C.

Versuch	Anfangskonzentrationen /(mol · L^{-1})			Gleichgewichtskonzentrationen/(mol · L^{-1})			Gleichgewichtskonstante
	$c(H_2)$	$c(I_2)$	$c(HI)$	$c(H_2)$	$c(I_2)$	$c(HI)$	$K_c = \frac{c^2(HI)}{c(H_2) \cdot c(I_2)}$
1.	0	0	0,0150	0,00160	0,00160	0,0118	54,4
2.	0,00932	0,00805	0	0,00257	0,00130	0,0135	54,5
3.	0,00104	0	0,0145	0,00224	0,00120	0,0121	54,5
4.	0,00375	0,00375	0,00375	0,00120	0,00120	0,00886	54,5

Beispiel 17.1

1,00 mol ONCl(g) wurde bei 500 K in ein 1-L-Gefäß eingebracht. Es stellt sich ein Gleichgewicht

$$2\,ONCl(g) \rightleftarrows 2\,NO(g) + Cl_2(g)$$

ein, wenn ein Stoffmengenanteil von 9,0 % des ONCl dissoziiert sind. Wie groß ist K_c bei 500 K?

Wenn vom ONCl 9,0 % dissoziiert sind, verbleiben davon nur noch 0,91 mol, während 0,09 mol zerfallen sind. Aus den 0,09 mol ONCl ist nach der Reaktionsgleichung die gleiche Stoffmenge, nämlich 0,09 mol NO entstanden, während halb so viel Cl_2, d. h. 0,045 mol entstanden sind.

$$K_c = \frac{c^2(NO) \cdot c(Cl_2)}{c^2(ONCl)} = \frac{0{,}09^2\ mol^2/L^2 \cdot 0{,}045\ mol/L}{0{,}91^2\ mol^2/L^2} = 4{,}4 \cdot 10^{-4}\ mol/L$$

Beispiel 17.2

Für die Reaktion

$$N_2O_4(g) \rightleftarrows 2\,NO_2(g)$$

wurden bei 25 °C folgende Konzentrationen für ein im Gleichgewicht befindliches Gemisch gefunden:

$c(N_2O_4) = 4{,}27 \cdot 10^{-2}$ mol/L
$c(NO_2) = 1{,}41 \cdot 10^{-2}$ mol/L

Wie groß ist K_c bei 25 °C?

$$K_c = \frac{c^2(NO_2)}{c(N_2O_4)} = \frac{(1{,}41 \cdot 10^{-2})^2\ mol^2/L^2}{4{,}27 \cdot 10^{-2}\ mol/L} = 4{,}66 \cdot 10^{-3}\ mol/L$$

Beispiel 17.3

In einem Volumen von 1 L befindet sich HI(g); es wird bei 425 °C bis zur Gleichgewichtseinstellung belassen.

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftarrows 2\,HI(g)$$

Welche Konzentrationen von $H_2(g)$ und $I_2(g)$ befinden sich im Gleichgewicht mit 0,50 mol/L HI(g)?

Nach der Reaktionsgleichung entstehen $H_2(g)$ und $I_2(g)$ in gleichen Stoffmengen, daher gilt:

$$c(H_2) = c(I_2)$$

$$K_c = \frac{c^2(HI)}{c(H_2) \cdot c(I_2)} = \frac{c^2(HI)}{c^2(H_2)} = 54{,}5 \qquad \text{(vgl. Tab. 17.1)}$$

$$c^2(H_2) = \frac{c^2(HI)}{54{,}5} = \frac{0{,}50^2\ mol^2/L^2}{54{,}5}$$

$$c(H_2) = c(I_2) = 0{,}068\ mol/L$$

Beispiel 17.4

Für die Reaktion

$$H_2(g) + CO_2(g) \rightleftarrows H_2O(g) + CO(g)$$

ist $K_c = 0{,}771$ bei 750 °C. Wenn 0,010 mol H_2 und 0,010 mol CO_2 in einem Gefäß von einem Liter bei 750 °C vermischt werden, welche Konzentrationen stellen sich dann im Gleichgewichtszustand ein?

Für jedes H_2-Molekül, das verbraucht wird, wird ein CO_2-Molekül verbraucht und je ein Molekül H_2O und CO gebildet. Nennen wir die Anfangskonzentrationen $c_0(H_2)$ und $c_0(CO_2)$, dann gilt im Gleichgewichtszustand:

$$c(H_2O) = c(CO)$$

$$c(H_2) = c_0(H_2) - c(H_2O)$$

$$c(CO_2) = c_0(CO_2) - c(H_2O)$$

Wegen der gleichen Anfangskonzentrationen gilt $c(H_2) = c(CO_2)$.

$$K_c = \frac{c(H_2O) \cdot c(CO)}{c(H_2) \cdot c(CO_2)} = \frac{c^2(H_2O)}{[c_0(H_2) - c(H_2O)]^2} = 0{,}771$$

$$= \frac{c^2(H_2O)}{[0{,}010\ \text{mol/L} - c(H_2O)]^2} = 0{,}771$$

$$c(H_2O) = \sqrt{0{,}771 \cdot [0{,}010\ \text{mol/L} - c(H_2O)]^2}$$

$$= 0{,}878\ [0{,}010\text{mol/L} - c(H_2O)]$$

$$c(H_2O) = c(CO) = \frac{0{,}00878\ \text{mol/L}}{1 + 0{,}878} = 0{,}00468\ \text{mol/L}$$

$$c(H_2) = c(CO_2) = 0{,}010\ \text{mol/L} - 0{,}00468\ \text{mol/L} = 0{,}0053\ \text{mol/L}$$

Bei den voranstehenden Beispielen wurden immer Stoffmengenkonzentrationen von Gasen verwendet. Das Massenwirkungsgesetz ist aber ebenso gültig, wenn Stoffmengenkonzentrationen von gelösten Stoffen eingesetzt werden. Entsprechende Anwendungen werden wir in Kapitel 19 und 20 kennenlernen.

Der Zahlenwert der Gleichgewichtskonstanten vermittelt einen Eindruck von der Lage des Gleichgewichts. Da die Konzentrationen der Substanzen auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung im Massenwirkungsgesetz in den Zähler kommen, bedeutet ein großer Zahlenwert von K_c ein Gleichgewicht mit hohen Konzentrationen dieser Substanzen. Man sagt, das Gleichgewicht „liegt auf der rechten Seite" der Reaktionsgleichung. Für die Bildung von Phosgen, $COCl_2$, aus Kohlenmonoxid und Chlor bei 100 °C ist $K_c = 4{,}57 \cdot 10^9$ L/mol; das Gleichgewicht liegt rechts, d. h. $c(COCl_2)$ ist groß und $c(CO)$ und $c(Cl_2)$ sind klein. Bei 100 °C setzen sich CO und Cl_2 fast vollständig zu $COCl_2$ um. Für die Reaktion von N_2 mit O_2 bei 1700 °C ist $K_c = 3{,}52 \cdot 10^{-4}$; das Gleichgewicht liegt links, der NO-Anteil ist gering.

Das Massenwirkungsgesetz gestattet die **Voraussage über die Richtung**, in der eine Reaktion ablaufen wird. Nehmen wir an, wir haben bei 250 °C ein Gemisch von 0,100 mol $PCl_5(g)$, 0,0500 mol $PCl_3(g)$ und 0,0300 mol $Cl_2(g)$ in einem Einliter-Gefäß. In welche Richtung wird eine Reaktion ablaufen? Wenn sich das System im Gleichgewicht befindet, ist der Ausdruck des Massenwirkungsgesetzes $K_c = 0{,}0415$ mol/L; wenn kein Gleichgewicht vorliegt, erhalten wir beim Einsetzen der verwendeten Konzentrationen in den Ausdruck einen

$$CO(g) + Cl_2(g) \rightleftarrows COCl_2(g)$$

$$K_c = \frac{c(COCl_2)}{c(CO) \cdot c(Cl_2)} = 4{,}57 \cdot 10^9\ \text{L/mol}$$

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftarrows 2\,NO(g)$$

$$K_c = \frac{c^2(NO)}{c(N_2) \cdot c(O_2)} = 3{,}52 \cdot 10^{-4}$$

Quotienten Q, den **Reaktionsquotienten**, wobei $Q \neq K_c$. In unserem Beispiel ergibt sich Q = 0,0150 mol/L, d. h. $Q < K_c$, es liegt kein Gleichgewicht vor. Die Reaktion wird von links nach rechts ablaufen, damit die Konzentrationen der Substanzen im Zähler von Q (rechte Seite der Reaktionsgleichung) zunehmen und die Konzentrationen der Substanzen im Nenner von Q (linke Seite der Reaktionsgleichung) abnehmen. Dadurch wird Q größer, und zwar solange bis $Q = K_c$ erfüllt ist und das Gleichgewicht erreicht ist.

Allgemein gilt:

- Wenn $Q < K_c$, so wird die Reaktion von links nach rechts ablaufen.
- Wenn $Q = K_c$, so befindet sich das System im Gleichgewicht.
- Wenn $Q > K_c$, so wird die Reaktion von rechts nach links ablaufen.

Beispiel 17.5

Für die Reaktion

$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftarrows 2\,SO_3(g)$$

ist K_c = 36,9 L/mol bei 827 °C. In welche Richtung läuft die Reaktion, wenn sich 0,050 mol SO_2(g), 0,030 mol O_2(g) und 0,125 mol SO_3(g) bei 827 °C in einem Volumen von 1 L befinden?

$$Q = \frac{c^2(SO_3)}{c^2(SO_2) \cdot c(O_2)} = \frac{0{,}125^2\ mol^2/L^2}{0{,}050^2\ mol^2/L^2 \cdot 0{,}030\ mol/L} = 208\ L/mol$$

Da $Q > K_2$, wird die Reaktion von rechts nach links verlaufen, SO_3 wird zerfallen.

17.2.1 Heterogene Gleichgewichte

Wenn Substanzen, die in verschiedenen Phasen vorliegen, sich miteinander im Gleichgewicht befinden, so spricht man von einem **heterogenen Gleichgewicht**. Die Konzentration in einem reinen Feststoff oder in einer reinen Flüssigkeit ist konstant, wenn Druck und Temperatur konstant sind. Bei einem heterogenen Gleichgewicht werden die Konzentrationen von Feststoffen und Flüssigkeiten deshalb in die Konstante K_c einbezogen und nicht explizit im Massenwirkungsgesetz aufgeführt. Bei der Zersetzung von $CaCO_3$(s) zu CaO(s) und CO_2(g) sind die konstanten Konzentrationen von $CaCO_3$ und CaO in K_c enthalten. Infolgedessen ist die Gleichgewichtskonstante gleich der CO_2-Konzentration im Gleichgewichtszustand, d. h. bei gegebener Temperatur stellt sich über dem Gemisch der beiden Festkörper eine definierte CO_2-Konzentration ein. Für die Reaktion von Eisen mit Wasserdampf ergibt sich ein konstantes Verhältnis zwischen der Wasserstoff- und der Wasserdampfkonzentration im Gasraum.

17.3 Die Gleichgewichtskonstante K_p

Der Partialdruck eines Gases ist proportional zu seiner Stoffmengenkonzentration. Für Gase kann das Massenwirkungsgesetz deshalb auch unter Verwendung von Partialdrücken anstelle von Stoffmengenkonzentrationen formuliert werden (siehe nebenstehende Beispiele). Die Gleichgewichtskonstante hat dann allerdings einen anderen Zahlenwert; wir nennen sie K_p.

Allgemeine Formulierung für das Massenwirkungsgesetz, wenn alle beteiligten Stoffe Gase sind:

$$a\,A(g) + e\,E(g) \rightleftarrows x\,X(g) + z\,Z(g)$$

$$K_p = \frac{p^x(X) \cdot p^z(Z)}{p^a(A) \cdot p^e(E)} \qquad (17.6)$$

$$PCl_5(g) \rightleftarrows PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

$$K_c = \frac{c(PCl_3) \cdot c(Cl_2)}{c(PCl_5)}$$

= 0,0415 mol/L bei 250 °C

Reaktionsquotient aus den Anfangskonzentrationen:

$$Q = \frac{c(PCl_3) \cdot c(Cl_2)}{c(PCl_5)} = \frac{0{,}0500\ mol/L \cdot 0{,}0300\ mol/L}{0{,}100\ mol/L}$$

= 0,0150 mol/L

$$CaCO_3(s) \rightleftarrows CaO(s) + CO_2(g)$$

$$K_c = c(CO_2)$$

$$3\,Fe(s) + 4\,H_2O(g) \rightleftarrows Fe_3O_4(s) + 4\,H_2(g)$$

$$K_c = \frac{c^4(H_2)}{c^4(H_2O)}$$

$$CaCO_3(s) \rightleftarrows CaO(s) + CO_2(g)$$

$$K_p = p(CO_2)$$

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftarrows 2\,NH_3(g)$$

$$K_p = \frac{p^2(NH_3)}{p(N_2) \cdot p^3(H_2)}$$

Zwischen den Gleichgewichtskonstanten K_c und K_p gibt es einen einfachen Zusammenhang. Wenn wir die Gültigkeit des idealen Gasgesetzes annehmen, so gilt:

$$p = \frac{n}{V} \cdot RT = cRT \qquad (17.7)$$

Setzen wir den Wert für p aus Gleichung (17.7) in Gleichung (17.6) ein, so folgt:

$$K_p = \frac{c^x(\mathrm{X}) \cdot c^z(\mathrm{Z})}{c^a(\mathrm{A}) \cdot c^e(\mathrm{E})} \cdot (RT)^{x+z-a-e}$$

$$= K_c \cdot (RT)^{x+z-a-e} = K_c \cdot (RT)^{\Delta n}$$

Da $x + z$ die Summe der Molzahlen auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung und $a + e$ die Summe der Molzahlen auf der linken Seite ist, ist (RT) mit der Differenz $\Delta n = x + z - a - e$ dieser Molzahlsummen zu potenzieren.

Beispiele für den Zusammenhang zwischen K_p und K_c:

$PCl_5(g) \rightleftarrows PCl_3(g) + Cl_2(g)$

$\Delta n = 1 \qquad K_p = K_c RT$

$CO(g) + Cl_2(g) \rightleftarrows COCl_2(g)$

$\Delta n = -1 \qquad K_p = \frac{K_c}{RT}$

$H_2(g) + I_2(g) \rightleftarrows 2\,HI(g)$

$\Delta n = 0 \qquad K_p = K_c$

Beispiel 17.6

Für die Reaktion

$$2\,SO_3(g) \rightleftarrows 2\,SO_2(g) + O_2(g)$$

ist K_c = 0,0271 mol/L bei 1100 K. Wie groß ist K_p bei dieser Temperatur?

Auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung stehen zusammen 3 mol Gas, links sind es 2.

$\Delta n = 1$

$K_p = K_c RT$ = 0,0271 mol/L · 8,314 kPa · L/(mol · K) · 1100 K = 248 kPa

Beispiel 17.7

Für die Reaktion

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftarrows 2\,NH_3(g)$$

ist $K_p = 1{,}46 \cdot 10^{-9}$ kPa^{-2} bei 500 °C. Wie groß ist K_c bei dieser Temperatur?

Auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung stehen 2 mol Gas, links sind es 4.

$\Delta n = -2$

$K_p = K_c (RT)^{-2}$

$K_c = K_p (RT)^2 = 1{,}46 \cdot 10^{-9}$ kPa^{-2} · [8,314 kPa · L/(mol K) · 773 K]^2

$= 6{,}03 \cdot 10^{-2}$ L^2/mol^2

Beispiel 17.8

Für das Gleichgewicht

$$C(s) + CO_2(g) \rightleftarrows 2\,CO(g)$$

ist $K_p = 1{,}697 \cdot 10^4$ kPa bei 1000 °C. Welcher ist der Partialdruck von CO(g) in einem Gleichgewichtssystem mit $p(CO_2)$ = 10,0 kPa?

$$K_p = \frac{p^2(\mathrm{CO})}{p(\mathrm{CO_2})} = 1{,}697 \cdot 10^4 \text{ kPa}$$

$$p^2(\mathrm{CO}) = 1{,}697 \cdot 10^4 \text{ kPa} \cdot p(\mathrm{CO_2}) = 1{,}697 \cdot 10^4 \text{ kPa} \cdot 10{,}0 \text{ kPa}$$

$$= 1{,}697 \cdot 10^5 \text{ kPa}^2$$

$$p(\mathrm{CO}) = 412 \text{ kPa}$$

17.4 Das Prinzip des kleinsten Zwanges

Das 1884 von Le Chatelier formulierte Prinzip des kleinsten Zwanges haben wir bereits im Abschnitt 14.5 (S. 212) kennengelernt. Danach weicht ein im Gleichgewicht befindliches System einem Zwang aus, und es stellt sich ein neues Gleichgewicht ein. Jede Änderung der Bedingungen ist ein solcher Zwang. Das Prinzip ist sehr leicht anwendbar.

Henri Le Chatelier
* 1850 Paris
† 1936 Miribel-les-Echelles/Frankreich

Konzentrationsänderungen. Wird die Konzentration einer Substanz *erhöht*, so wird sich das Gleichgewicht so verlagern, dass die betreffende Substanz verbraucht wird und sich deren Konzentration wieder *erniedrigt*. Wenn sich $H_2(g)$ und $I_2(g)$ im Gleichgewicht mit HI(g) befinden und wir die H_2-Konzentration durch Zusatz von Wasserstoff erhöhen, so weicht das System aus, indem mehr Iodwasserstoff gebildet wird. Dabei wird Wasserstoff verbraucht. Wenn sich das Gleichgewicht wieder eingestellt hat, so wird die HI-Konzentration größer sein als zu Beginn. Man sagt, das Gleichgewicht hat sich nach rechts verlagert oder verschoben. Zusatz von Iodwasserstoff verschiebt das Gleichgewicht nach links, unter Verbrauch von HI; nach Wiedereinstellung des Gleichgewichts werden die Konzentrationen von H_2 und I_2 größer sein.

$H_2(g) + I_2(g) \rightleftarrows 2\,HI(g)$

Auch die Entfernung einer Substanz aus dem Gleichgewichtssystem verlagert das Gleichgewicht. Bei Wegnahme von HI verlagert es sich nach rechts unter Bildung von weiterem Iodwasserstoff und Verbrauch von H_2 und I_2.

Durch die fortwährende Entfernung eines Produktes kann eine Gleichgewichtsreaktion zum vollständigen Ablauf in eine Richtung gebracht werden. Zum Beispiel kann die Umwandlung von $CaCO_3(s)$ zu CaO(s) bei erhöhter Temperatur vollständig durchgeführt werden, wenn das entstehende CO_2-Gas laufend entfernt wird.

$CaCO_3(s) \rightleftarrows CaO(s) + CO_2(g)$

Druckänderungen. Bei der Reaktion

$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftarrows 2\,SO_3(g)$$

werden bei der Hinreaktion 2 mol Gas ($2\,SO_3$) gebildet, während 3 mol Gas ($2\,SO_2 + 1\,O_2$) verbraucht werden. Wenn die Hinreaktion in einem geschlossenen Gefäß abläuft, verringert sich deshalb der Druck. Wenn sich das System im Gleichgewicht befindet und der Druck erhöht wird, weicht es aus, indem sich das Gleichgewicht nach rechts verlagert. Bei Erniedrigung des Drucks verschiebt sich das Gleichgewicht nach links. Der Druck wirkt sich vor allem bei Reaktionen von Gasen aus, sofern $\Delta n \neq 0$. Auf Reaktionen von Gasen mit $\Delta n = 0$ haben Druckänderungen keinen Einfluss. Dies hat zum Beispiel praktische Bedeutung bei der Herstellung von Ammoniak, bei der aus 4 mol Gas ($N_2 + 3\,H_2$) 2 mol NH_3 entstehen ($\Delta n = -2$). Erhöhung des Druckes verschiebt das Gleichgewicht nach rechts, wodurch höhere Ausbeuten erzielt werden.

Ammoniak-Synthese:

$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftarrows 2\,NH_3(g)$

$\Delta H = -92{,}4$ kJ/mol

Bei heterogenen Gleichgewichten vergleicht man die Molzahlen der *Gase* auf jeder Seite der Gleichung. So wird das Gleichgewicht

$$3\,Fe(s) + 4\,H_2O(g) \rightleftarrows Fe_3O_4(s) + 4\,H_2(g)$$

nicht vom Druck beeinflusst, da auf beiden Seiten der Gleichung gleiche Molzahlen für die Gase stehen.

Reaktionen, an denen nur Flüssigkeiten oder Feststoffe beteiligt sind, werden im Allgemeinen nur geringfügig von gewöhnlichen Druckänderungen beeinflusst. Große Druckänderungen können allerdings erhebliche Gleichgewichtsverschiebungen bewirken. Die Lage des Gleichgewichts

$$H_2O(s) \rightleftarrows H_2O(l)$$

kann nach rechts verlagert werden, wenn Druck ausgeübt wird, weil eine gegebene Wassermenge ein kleineres Volumen beansprucht als die gleiche Menge Eis (vgl. Abschnitt 11.10, S. 178).

Temperaturänderungen. Die Ammoniak-Synthese ist eine *exotherme* Reaktion, $\Delta H = -92{,}4$ kJ/mol; die zugehörige Rückreaktion ist endotherm. Zuführung von Wärme durch Erhöhung der Temperatur übt einen Zwang aus, dem durch Verbrauch von Wärme ausgewichen wird; die endotherme Rückreaktion läuft ab, das Gleichgewicht verlagert sich nach links. Bei Temperaturerniedrigung verschiebt sich das Gleichgewicht nach rechts, das System gibt Wärme ab. Hohe Ausbeuten an NH_3 werden somit erreicht, wenn die Temperatur möglichst niedrig ist. Ungünstigerweise läuft die Reaktion bei niedrigeren Temperaturen extrem langsam ab, bis zur Einstellung des Gleichgewichts wären Millionen von Jahren notwendig. Die technische Ammoniak-Synthese wird bei Temperaturen um 500 °C und hohen Drücken in Anwesenheit eines Katalysators durchgeführt.

Die Beeinflussung der Gleichgewichtslage durch die Temperatur erfolgt über die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten. Tab. 17.2 gibt einige Zahlen für zwei Gleichgewichte wieder. Bei der exothermen Reaktion von N_2 und H_2 zu NH_3 bewirkt eine Temperaturerhöhung eine Verkleinerung der Gleichgewichtskonstanten. Dies bedeutet eine kleinere Gleichgewichtskonzentration für NH_3, und eine größere für N_2 und H_2. Bei der endothermen Reaktion

$$CO_2 + H_2 \rightleftarrows CO + H_2O$$

wird die Gleichgewichtskonstante größer, wenn die Temperatur steigt; die Konzentrationen auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung werden größer. Eine Temperaturerhöhung begünstigt immer den endothermen Vorgang, Temperaturerniedrigung den exothermen Vorgang.

Tab. 17.2 Änderung von Gleichgewichtskonstanten mit der Temperatur

Exotherme Hinreaktion $N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftarrows 2\,NH_3(g)$, $\Delta H^0 = -92{,}4$ kJ/mol	
Temperatur ϑ/°C	$K_c = \frac{c^2(NH_3)}{c(N_2) \cdot c^3(H_2)}$
300	9,6
400	0,50
500	0,060
600	0,014
Endotherme Hinreaktion $CO_2(g) + H_2(g) \rightleftarrows CO(g) + H_2O(g)$, $\Delta H^0 = +41{,}2$ kJ/mol	
Temperatur ϑ/°C	$K_c = K_p = \frac{p(CO) \cdot p(H_2O)}{p(CO_2) \cdot p(H_2)}$
700	0,63
800	0,93
900	1,29
1000	1,66

Katalysatorwirkung. Die Anwesenheit eines Katalysators hat keinerlei Einfluss auf die Lage eines chemischen Gleichgewichts, da er die Hin- und die Rückreaktion gleichermaßen begünstigt (Abschnitt 16.8, S. 262). In Anwesenheit eines Katalysators wird sich das Gleichgewicht jedoch schneller einstellen.

Übungsaufgaben

(Lösungen s. S. 648)

17.1 Formulieren Sie das Massenwirkungsgesetz für folgende Reaktionen mit Gleichgewichtskonstanten K_c:

a. $2\,H_2S(g) + CH_4(g) \rightleftarrows CS_2(g) + 4\,H_2(g)$
b. $2\,Pb_3O_4(s) \rightleftarrows 6\,PbO(s) + O_2(g)$
c. $C(s) + CO_2(g) \rightleftarrows 2\,CO(g)$
d. $Ni(s) + 4\,CO(g) \rightleftarrows Ni(CO)_4(g)$
e. $2\,Ag_2O(s) \rightleftarrows 4\,Ag(s) + O_2(g)$
f. $4\,NH_3(g) + 5\,O_2(g) \rightleftarrows 4\,NO(g) + 6\,H_2O(g)$

17.2 Nach welcher Seite verschieben sich die Gleichgewichte von Aufgabe 17.1 bei Druckerhöhung?

17.3 Formulieren Sie das Massenwirkungsgesetz für die Reaktionen von Aufgabe 17.1 bezüglich K_p. Geben Sie jeweils den Zusammenhang von K_c und K_p an.

17.4 Für die Reaktion

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftarrows 2\,NO(g)$$

ist $K_c = 4{,}08 \cdot 10^{-4}$ bei 2000 K und $3{,}60 \cdot 10^{-3}$ bei 2500 K. Ist die Reaktion von links nach rechts exo- oder endotherm?

17.5 Für die Reaktion

$$NiO(s) + CO(g) \rightleftarrows Ni(s) + CO_2(g)$$

ist $K_c = 4{,}54 \cdot 10^3$ bei 936 K und $1{,}58 \cdot 10^3$ bei 1125 K.

a. Ist die Reaktion exo- oder endotherm?
   Wie wird das Gleichgewicht beeinflusst, wenn:
b. Die Temperatur gesenkt wird?
c. Der Druck erniedrigt wird?
d. NiO(s) zugesetzt wird?
e. CO entfernt wird?
f. CO_2 entfernt wird?

17.6 Die Reaktion

$CH_4(g) + 2\,H_2S(g) \rightleftarrows CS_2(g) + 4\,H_2(g)$

ist von links nach rechts endotherm. Wie wird das Gleichgewicht verlagert, wenn:
a. Die Temperatur erhöht wird?
b. $H_2S(g)$ zugesetzt wird?
c. $CS_2(g)$ entfernt wird?
d. Der Druck erhöht wird?
e. Ein Katalysator eingebracht wird?

17.7 Die Reaktion

$C(s) + CO_2(g) \rightleftarrows 2\,CO(g)$

ist von links nach rechts endotherm. Wie wird das Gleichgewicht beeinflusst, wenn:
a. $CO_2(g)$ zugesetzt wird?
b. C(s) weggenommen wird?
c. Die Temperatur erhöht wird?
d. Der Druck verringert wird?

17.8 Für das Gleichgewicht

$4\,HCl(g) + O_2(g) \rightleftarrows 2\,Cl_2(g) + 2\,H_2O(g)$

ist K_c = 889 L/mol bei 480 °C
a. Wenn 0,030 mol HCl(g), 0,020 mol $O_2(g)$, 0,080 mol $Cl_2(g)$ und 0,070 mol $H_2O(g)$ in einem 1-L-Gefäß vermischt werden, in welche Richtung wird die Reaktion verlaufen?
b. In welche Richtung wird sich das Gleichgewicht verlagern, wenn anschließend der Druck vermindert wird?
c. Wie groß ist K_p bei 480 °C?

17.9 In welche Richtung verläuft die Reaktion von Aufgabe 17.4, wenn 0,060 mol $N_2(g)$, 0,075 mol $O_2(g)$ und 0,00025 mol NO(g) in einem 1-L-Gefäß bei 2000 K vermischt werden?

17.10 Berechnen Sie K_c für das Gleichgewicht

$H_2(g) + I_2(g) \rightleftarrows 2\,HI(g)$

aus den Gleichgewichtskonzentrationen $c(H_2)$ = 0,0064 mol/L, $c(I_2)$ = 0,0016 mol/L, c(HI) = 0,0250 mol/L bei 395 °C.

17.11 0,074 mol $PCl_5(g)$ wurden in ein 1-L-Gefäß eingebracht. Nachdem sich bei einer bestimmten Temperatur das Gleichgewicht

$PCl_5(g) \rightleftarrows PCl_3(g) + Cl_2(g)$

eingestellt hat, ist $c(PCl_3)$ = 0,050 mol/L.
a. Welche sind die Gleichgewichtskonzentrationen von $Cl_2(g)$ und $PCl_5(g)$?
b. Wie groß ist K_c?

17.12 Wenn 0,060 mol $SO_3(g)$ in einem 1-L-Gefäß auf 1000 K erwärmt werden, dissoziieren 36,7 % des SO_3 gemäß

$2\,SO_3(g) \rightleftarrows 2\,SO_2(g) + O_2(g)$

a. Wie groß sind die Gleichgewichtskonzentrationen der drei beteiligten Substanzen?
b. Wie groß sind K_c und K_p bei 1000 K?

17.13 Für das Gleichgewicht

$CO(g) + 2\,H_2(g) \rightleftarrows H_3COH(g)$

ist $K_c = 10{,}2\ L^2/mol^2$ bei 225 °C.
a. Wenn c(CO) = 0,075 mol/L und $c(H_2)$ = 0,060 mol/L sind, wie groß ist dann die H_3COH-Konzentration?
b. Wie groß ist K_p bei 225 °C?

17.14 Für das Gleichgewicht

$H_2O(g) + CO(g) \rightleftarrows H_2(g) + CO_2(g)$

ist K_c = 1,30 bei 750 °C. Wenn 0,600 mol $H_2O(g)$ und 0,600 mol CO(g) bei 750 °C in einem 1-L-Gefäß gemischt werden, welche Konzentrationen stellen sich dann für die vier Substanzen ein?

17.15 Für das Gleichgewicht

$2\,IBr(g) \rightleftarrows I_2(g) + Br_2(g)$

ist $K_c = 8{,}5 \cdot 10^{-3}$ bei 150 °C. Wenn 0,060 mol IBr(g) in 1 L Volumen auf 150 °C erwärmt werden, welche Konzentrationen stellen sich dann für die drei Substanzen ein? Wie groß ist K_p bei 150 °C?

17.16 Für das Gleichgewicht

$Br_2(g) + Cl_2(g) \rightleftarrows 2\,BrCl(g)$

ist K_c = 7,0 bei 400 K. Wenn je 0,045 mol Br_2, Cl_2 und BrCl in einem Volumen von 1 L vermischt werden, welche Konzentrationen stellen sich dann bei 400 K ein?

17.17 Für das Gleichgewicht

$FeO(s) + CO(g) \rightleftarrows Fe(s) + CO_2(g)$

ist K_c = 0,403 bei 1000 °C.
a. Wenn 0,0500 mol CO(g) und überschüssiges FeO in einem Volumen von 1 L bei 1000 °C gehalten werden, welche Konzentrationen von CO(g) und $CO_2(g)$ stellen sich dann ein?
b. Welche Masse Fe(s) ist im Gleichgewicht vorhanden?

17.18 Fester Kohlenstoff wird in ein Gefäß eingebracht, in dem sich Wasserstoff bei 101,3 kPa und 1000 °C befindet. Nach Einstellung des Gleichgewichts

$C(s) + 2\,H_2(g) \rightleftarrows CH_4(g)$

beträgt der Partialdruck des CH_4 14,0 kPa.

a. Wie groß ist der Partialdruck des H_2 im Gleichgewichtszustand?
b. Wie groß ist K_p bei 1000 °C?

17.19 Festes Ammoniumhydrogensulfid (NH_4SH) wurde bei 24 °C in ein evakuiertes Gefäß eingebracht. Nach Einstellung des Gleichgewichts

$NH_4SH(s) \rightleftarrows NH_3(g) + H_2S(g)$

ist der Gesamtdruck im Gefäß 62,2 kPa. Wie groß ist K_p bei 24 °C?

17.20 Beim Erhitzen von Quecksilber(II)-oxid (HgO) auf 450 °C in einem evakuierten Gefäß stellt sich das Gleichgewicht

$2\,HgO(s) \rightleftarrows 2\,Hg(g) + O_2(g)$

mit einem Gesamtdruck von 108,4 kPa ein. Wie groß ist K_p bei 450 °C?

17.21 Ein Gemisch von je 1,000 mol CO(g) und $H_2O(g)$ in einem 10-Liter-Gefäß wird auf 800 K erwärmt. Im Gleichgewichtszustand

$CO(g) + H_2O(g) \rightleftarrows CO_2(g) + H_2(g)$

sind je 0,665 mol $CO_2(g)$ und $H_2(g)$ anwesend. Wie groß sind K_c und K_p bei 800 K?

17.22 Bei einem Gesamtdruck von 101,3 kPa und 585 K ist ONCl(g) zu 56,4 % dissoziiert gemäß

$2\,ONCl(g) \rightleftarrows 2\,NO(g) + Cl_2(g)$

a. Wenn vor der Dissoziation 1,000 mol ONCl(g) vorhanden war, wie viel mol ONCl(g), NO(g) und $Cl_2(g)$ sind dann im Gleichgewichtszustand vorhanden?
b. Wie viel mol Gas sind insgesamt im Gleichgewichtszustand vorhanden?
c. Wie groß sind die Partialdrücke der drei Gase? Wie groß sind K_p und K_c bei 585 K?

17.23 Für das Gleichgewicht

$N_2(g) + O_2(g) \rightleftarrows 2\,NO(g)$

ist $K_p = 2{,}5 \cdot 10^{-3}$ bei 2400 K. In Luft betragen die Partialdrücke $p(N_2)$ = 79,1 kPa und $p(O_2)$ = 21,2 kPa. Welcher Partialdruck stellt sich für NO ein, wenn Luft 2400 K heiß ist?

18 Säuren und Basen

Zusammenfassung

Nach dem *Arrhenius-Konzept* bildet eine *Säure* H^+(aq)-Ionen, eine *Base* OH^-(aq)-Ionen in wässriger Lösung. Die Reaktion zwischen einer Säure und einer Base, bei der Wasser entsteht, heißt *Neutralisation*.

Nach dem *Brønstedt-Lowry-Konzept* ist eine Säure eine Verbindung, die Protonen abgibt, die von einer Base aufgenommen werden. Bei der Abgabe von Protonen wird aus der Säure ihre *konjugierte Base*; aus der Protonen aufnehmenden Base wird ihre *konjugierte Säure*. Die Säure-Base-Reaktion spielt sich zwischen zwei konjugierten Säure-Base-Paaren ab:

Säure 1 + Base 2 ⇄ Base 1 + Säure 2

Die *Säurestärke* und die *Basenstärke* zeigen an, wie groß die Tendenz zur Abgabe bzw. Aufnahme von Protonen ist. Je stärker eine Säure ist, desto schwächer ist ihre konjugierte Base. Eine Säure-Base-Reaktion verläuft immer in Richtung von der stärkeren Säure und Base zur schwächeren konjugierten Base und Säure.

Die Säurestärke von kovalent aufgebauten Wasserstoff-Verbindungen wird von zwei Faktoren beeinflusst: der Elektronegativität und der Größe des Atoms, an das das Wasserstoff-Atom gebunden ist. Wasserstoff-Verbindungen von Elementen einer Periode sind umso stärker sauer, je elektronegativer das Element ist. Wasserstoff-Verbindungen von Elementen einer Gruppe des Periodensystems sind umso stärker sauer, je größer das Atom des Elements ist. Die Stärke von Oxosäuren HO—Z nimmt mit der Elektronegativität von Z zu. Bei Oxosäuren vom Typ $(HO)_mZO_n$ nimmt die Säurestärke mit dem Wert von *n* zu.

Im *Lewis-Konzept* kommt es auf die Bildung einer kovalenten Bindung zwischen Basen- und Säure-Teilchen an. Eine *Base* (eine *nucleophile* Substanz) stellt das Elektronenpaar zur Bildung der kovalenten Bindung zur Verfügung, die *Säure* (eine *elektrophile* Substanz) wirkt als Elektronenpaarakzeptor. Mit der Lewis-Theorie werden nucleophile und elektrophile Verdrängungsreaktionen beschrieben. Man unterscheidet *harte* und *weiche* Lewis-Säuren und -Basen. Harte Lewis-Säuren (zum Beispiel H^+, kleine Metall-Ionen) verbinden sich bevorzugt mit harten Lewis-Basen (z. B. H_2O, OH^-, SO_4^{2-}), weiche Säuren (z. B. Ag^+, Hg^{2+}) mit weichen Basen (z. B. I^-). *Supersäuren* sind stärker als Schwefelsäure; sie entstehen aus der Kombination bestimmter Brønsted- und Lewis-Säuren, zum Beispiel aus HF und SbF_5.

Lösungsmittelbezogene Säuren und *Basen* entsprechen dem Arrhenius-Konzept in Bezug auf andere Lösungsmittel als Wasser. Eine Säure bildet das charakteristische Kation des Lösungsmittels, eine Base das charakteristische Anion. Bei der Neutralisation ist das Lösungsmittel eines der Reaktionsprodukte.

In früheren Zeiten verstand man unter einer Säure einen Stoff, dessen wässrige Lösung sauer schmeckt und der bei bestimmten Pflanzenfarbstoffen eine bestimmte Farbe erzeugt (zum Beispiel Blaukraut oder Lackmus rot werden lässt). Eine Base war ein Stoff, dessen Lösung bitter schmeckt, sich seifig anfühlt, Lackmus blau werden lässt und die Wirkung von Säuren aufhebt. Im Laufe der Zeit wurden exaktere Definitionen geprägt und die Eigenschaften von Säuren und Basen in Zusammenhang mit deren Zusammensetzung und Struktur gebracht. Wir befassen uns in diesem Kapitel mit vier Konzepten für Säuren und Basen. Jedes davon kann je nach den Umständen mit Vorteil angewandt werden.

Übersicht

18.1 Das Arrhenius-Konzept · *280*
18.2 Das Brønsted-Lowry-Konzept · *280*
18.3 Die Stärke von Brønsted-Säuren und -Basen · *281*
18.4 Säurestärke und Molekülstruktur · *282*
18.5 Das Lewis-Konzept · *285*
18.6 Lösungsmittelbezogene Säuren und Basen · *287*

Übungsaufgaben · *288*

Schlüsselworte (s. Glossar)

Arrhenius-Säure
Arrhenius-Base
Neutralisation

Brønstedt-Säure
Brønstedt-Base
Konjugiertes Säure-Base-Paar
Amphotere Substanzen

Nivellierender Effekt
Säurestärke

Lewis-Säure
Lewis-Base
Nucleophile und elektrophile Verdrängungsreaktionen
Harte und weiche Säuren und Basen
Supersäuren

Lösungsmittelbezogene Säuren und Basen

18.1 Das Arrhenius-Konzept

Definition

Arrhenius-Säure:
bildet in Wasser $H^+(aq)$-Ionen

Definition

Arrhenius-Base:
bildet in Wasser $OH^-(aq)$-Ionen

Definition

Neutralisation:
$H^+(aq) + OH^-(aq) \rightarrow H_2O$

Als Svante Arrhenius 1887 seine „chemische Theorie der Elektrolyte" veröffentlichte, schlug er vor, dass Elektrolyte in wässriger Lösung zu Ionen dissoziieren. Hierauf basierend wurde eine *Säure* als ein Stoff definiert, der in wässriger Lösung Ionen $H^+(aq)$ bildet, während eine *Base* Ionen $OH^-(aq)$ bildet. Die Stärke einer Säure oder Base hängt davon ab, in welchem Ausmaß die Verbindung in Wasser dissoziiert. Eine starke Säure oder Base dissoziiert vollständig. Die Neutralisationsreaktion ist die Reaktion von H^+-Ionen mit OH^--Ionen zu Wasser. Das Arrhenius-Konzept betrachtet nur Ionen in wässriger Lösung. Es wurde im Abschnitt 15.4 (S. 237) vorgestellt.

Oxide können in das Schema eingefügt werden (Abschnitt 15.5, S. 239). Oxide, die mit Wasser Säuren bilden, werden *Säureanhydride* genannt. Oxide, die in wässriger Lösung Hydroxide bilden, sind basische Oxide. Durch Reaktion von Säuren oder Säureanhydriden mit Basen oder basischen Oxiden entstehen Salze.

Ein schwerwiegender Nachteil des Arrhenius-Konzeptes ist seine Beschränkung auf wässrige Lösungen. Später entwickelte Säure-Base-Konzepte sind allgemeiner anwendbar.

18.2 Das Brønsted-Lowry-Konzept

Definition

Brønsted-Säure: Protonen-Donator

Definition

Brønsted-Base: Protonen-Akzeptor

1923 haben Johannes Brønsted und Thomas Lowry unabhängig voneinander ein weiter gefasstes Konzept für Säuren und Basen entwickelt. Danach ist eine **Säure** eine Substanz, die Protonen abgeben kann, ein **Protonen-Donator**. Eine **Base** kann Protonen aufnehmen, sie ist ein **Protonen-Akzeptor**. Hiernach besteht eine Säure-Base-Reaktion in der Übergabe von Protonen der Säure an die Base. Säuren und Basen können aus Molekülen oder Ionen bestehen.

Bei der Reaktion

$$CH_3CO_2H(aq) + H_2O \rightarrow H_3O^+(aq) + CH_3CO_2^-(aq)$$

spielt Essigsäure (CH_3CO_2H) die Rolle der Säure; das Essigsäure-Molekül gibt ein Proton an das Wasser-Molekül ab, das die Funktion der Base übernimmt. Die Reaktion ist reversibel, es stellt sich ein Gleichgewicht ein. Bei der Rückreaktion gibt das H_3O^+-Ion ein Proton an das Acetat-Ion ($CH_3CO_2^-$) ab; das H_3O^+-Ion wirkt als Säure, das Acetat-Ion als Base. Im Ganzen sind somit zwei Säuren, CH_3CO_2H und H_3O^+, sowie zwei Basen, H_2O und $CH_3CO_2^-$, am Reaktionsgeschehen beteiligt. Die Reaktion kann als ein Wetteifern der beiden Basen um das Proton aufgefasst werden.

Bei der Hinreaktion nimmt die Base H_2O ein Proton auf und wird zur Säure H_3O^+, bei der Rückreaktion gibt die Säure H_3O^+ ein Proton ab und wird zur Base H_2O. Ein solches Paar, das durch Aufnahme und Verlust eines Protons zusammengehört, nennt man ein **konjugiertes** (oder korrespondierendes) **Säure-Base-Paar**. Entsprechend bilden CH_3CO_2H und $CH_3CO_2^-$ ein zweites konjugiertes Säure-Base-Paar. Im System Essigsäure und Wasser stehen somit zwei konjugierte Säure-Base-Paare miteinander im Gleichgewicht.

Es gibt viele Moleküle und Ionen, die sowohl als Säuren wie auch als Basen auftreten können. In der Reaktion mit Essigsäure tritt Wasser als Base auf. Gegenüber Ammoniak verhält es sich dagegen als Säure. Dabei ist das OH^--Ion die konjugierte Base zur Säure H_2O. Ammoniak ist gegen Wasser eine Base. Substanzen, die sowohl als Säuren als auch als Basen auftreten können, nennt man **amphoter** (oder amphiprotisch); in Tab. 18.1 sind einige aufgeführt.

Die Arrhenius-Neutralisationsreaktion ist im Sinne der Brønsted-Definition so zu interpretieren:

Die konjugierte Säure H_3O^+ und die konjugierte Base OH^- reagieren miteinander und bilden H_2O.

H_2O ist die konjugierte Base zu H_3O^+
H_3O^+ ist die konjugierte Säure zu H_2O
CH_3CO_2H ist die konjugierte Säure zu $CH_3CO_2^-$
$CH_3CO_2^-$ ist die konjugierte Base zu CH_3CO_2H

$$\underset{\text{Säure 1}}{CH_3CO_2H(aq)} + \underset{\text{Base 2}}{H_2O} \rightleftarrows \underset{\text{Base 1}}{CH_3CO_2^-(aq)} + \underset{\text{Säure 2}}{H_3O^+(aq)}$$

$$\underset{\text{Säure 1}}{H_2O} + \underset{\text{Base 2}}{NH_3(aq)} \rightleftarrows \underset{\text{Säure 2}}{NH_4^+(aq)} + \underset{\text{Base 1}}{OH^-(aq)}$$

Neutralisation:

$$\underset{\text{Säure 1}}{H_3O^+(aq)} + \underset{\text{Base 2}}{OH^-(aq)} \rightarrow \underset{\text{Base 1}}{H_2O} + \underset{\text{Säure 2}}{H_2O}$$

Tab. 18.1 Einige amphotere Substanzen.

amphotere Spezies	Säure-Base-Paar	
	Säure	Base
H_2O	H_2O	OH^-
	H_3O^+	H_2O
NH_3	NH_3	NH_2^-
	NH_4^+	NH_3
HSO_4^-	HSO_4^-	SO_4^{2-}
	H_2SO_4	HSO_4^-
HPO_4^{2-}	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}
	$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}

18.3 Die Stärke von Brønsted-Säuren und -Basen

Im Sinne der Brønsted-Theorie ist die Säurestärke die Tendenz, Protonen abzugeben, und die Basenstärke ist die Tendenz, Protonen aufzunehmen. HCl und H_2O werden praktisch vollständig zu H_3O^+ und Cl^- umgesetzt. Demnach ist HCl eine stärkere Säure als H_3O^+, denn es hat eine größere Tendenz, seine Protonen abzugeben; das Gleichgewicht liegt völlig auf der rechten Seite. H_2O ist eine stärkere Base als Cl^-, denn im Konkurrenzkampf um die Protonen schaffen die Wasser-Moleküle es, alle Protonen festzuhalten. Zur starken Säure HCl gehört eine schwache konjugierte Base Cl^-.

$$\underset{\text{Säure 1}}{HCl(aq)} + \underset{\text{Base 2}}{H_2O} \rightleftarrows \underset{\text{Säure 2}}{H_3O^+(aq)} + \underset{\text{Base 1}}{Cl^-(aq)}$$

Wegen der Tendenz einer starken Säure, Protonen abzugeben, ist ihre konjugierte Base notwendigerweise eine schwache Base mit geringer Tendenz, Protonen zu halten. *Je stärker eine Säure, desto schwächer ist ihre konjugierte Base*. Umgekehrt gilt, *je stärker eine Base, desto schwächer ist ihre konjugierte Säure*.

Essigsäure mit $c(CH_3CO_2H)$ = 1 mol/L ist bei 25 °C zu 0,42 % ionisiert. Das Gleichgewicht der Reaktion mit Wasser liegt weit links. Das Acetat-Ion ($CH_3CO_2^-$) ist im Konkurrenzkampf um die Protonen erfolgreicher als H_2O; im Gleichgewichtszustand liegen mehr CH_3CO_2H-Moleküle als H_3O^+-Ionen vor. Das $CH_3CO_2^-$-Ion ist stärker basisch als das H_2O-Molekül und das H_3O^+-Ion ist stärker sauer als das CH_3CO_2H-Molekül.

$$CH_3CO_2H(aq) + H_2O \rightleftarrows H_3O^+(aq) + CH_3CO_2^-(aq)$$

Einen weiteren Schluss kann man ziehen: Die Lage des Gleichgewichts begünstigt jeweils die Bildung der schwächeren Säure und der schwächeren Base. Bei der Reaktion von HCl mit H_2O sind die Konzentrationen der Ionen H_3O^+ und Cl^- groß; in der Essigsäure-Lösung sind die Konzentrationen von H_3O^+ und $CH_3CO_2^-$ klein.

In Tab. 18.2 sind einige Säuren nach abnehmender Säurestärke aufgeführt. Perchlorsäure, $HClO_4$, ist die stärkste aufgeführte Säure; ihre korrespondierende Base, das Perchlorat, ClO_4^-, ist die schwächste Base. Das Amid, NH_2^-, ist die stärkste Base in der Tabelle, die korrespondierende Säure, NH_3, ist die schwächste Säure.

Die Reaktionen von Wasser mit den ersten drei in Tab. 18.2 genannten Säuren laufen praktisch vollständig ab. Jede dieser drei Säuren ist stärker sauer als H_3O^+, und das Gleichgewicht liegt immer zugunsten der schwächeren Säure. Wässrige Lösungen von $HClO_4$, HCl und HNO_3 gleicher Konzentration zeigen die gleiche Säurestärke. Die sauren Eigenschaften der Lösung gehen auf das H_3O^+-Ion zurück. Wasser hat einen *nivellierenden Effekt* auf Säuren, die stärker sauer als das H_3O^+-Ion sind. Die stärkste Säure, die in Wasser existieren kann, ist die

$$HClO_4(aq) + H_2O \rightarrow H_3O^+(aq) + ClO_4^-(aq)$$
$$HCl(aq) + H_2O \rightarrow H_3O^+(aq) + Cl^-(aq)$$
$$HNO_3(aq) + H_2O \rightarrow H_3O^+(aq) + NO_3^-(aq)$$

Tab. 18.2 Relative Stärken von einigen konjugierten Säure-Base-Paaren.

	Säure		Base	
zunehmende Säurestärke →	$HClO_4$	100 % in H_2O →	ClO_4^-	← zunehmende Basenstärke
	HCl	100 % in H_2O →	Cl^-	
	HNO_3	100 % in H_2O →	NO_3^-	
	H_3O^+		H_2O	
	H_3PO_4		$H_2PO_4^-$	
	CH_3CO_2H		$CH_3CO_2^-$	
	H_2CO_3		HCO_3^-	
	H_2S		HS^-	
	NH_4^+		NH_3	
	HCN		CN^-	
	HCO_3^-		CO_3^{2-}	
	HS^-		S^{2-}	
	H_2O		OH^-	
	NH_3	100 % in H_2O →	NH_2^-	

zu H_2O konjugierte Säure, nämlich H_3O^+. Säuren, die schwächer sauer sind als H_3O^+, werden nicht nivelliert. Säuren wie Essigsäure, Phosphorsäure (H_3PO_4) und Schwefelwasserstoff (H_2S) können in Wasser in sehr unterschiedlichem Maß dissoziieren.

Wasser nivelliert auch Basen. Die stärkste Base, die in Wasser existieren kann, ist die zu H_2O konjugierte Base, das Hydroxid-Ion OH^-. Basen, die wie NH_2^- stärker basisch sind als OH^-, nehmen in wässriger Lösung Protonen auf unter Bildung von OH^--Ionen; diese Reaktionen laufen praktisch vollständig ab. Die Basizität von sehr starken Basen wird auf das Niveau des OH^--Ions herabgesetzt.

$$H_2O + NH_2^-(aq) \rightarrow NH_3(aq) + OH^-(aq)$$

Der nivellierende Effekt wird auch in anderen Lösungsmitteln beobachtet. In flüssigem Ammoniak ist die stärkste mögliche Säure die konjugierte Säure zu Ammoniak, nämlich das Ammonium-Ion, NH_4^+. Essigsäure (die in Wasser nur unvollständig dissoziiert) dissoziiert in flüssigem Ammoniak vollständig, denn Essigsäure ist eine stärkere Säure als NH_4^+.

$$CH_3CO_2H + NH_3 \rightarrow NH_4^+ + CH_3CO_2^-$$

Die stärkste Base, die in flüssigem Ammoniak existieren kann, ist die konjugierte Base zu NH_3, nämlich das Amid-Ion, NH_2^-. Das Hydrid-Ion, H^-, reagiert in flüssigem Ammoniak vollständig zu Wasserstoff und dem Amid-Ion. Diese Reaktion ist zwar gleichzeitig eine Redox-Reaktion (Komproportionierung von H(+I) und H(–I) zu H_2), aber sie zeigt, dass das H^--Ion stärker basisch als das NH_2^--Ion ist; in wässriger Lösung, in der diese beiden Basen nivelliert werden, wäre das nicht feststellbar.

$$NH_3 + H^- \rightarrow H_2 + NH_2^-$$

18.4 Säurestärke und Molekülstruktur

Um die Beziehungen zwischen Molekülstruktur und Säurestärke zu untersuchen, teilen wir die Säuren in zwei Gruppen ein: Säuren, in denen Wasserstoff-Atome nicht an Sauerstoff-Atome gebunden sind, und *Oxosäuren*, bei denen das H-Atom an ein O-Atom gebunden ist (es können auch mehr als ein H-Atom sein, z. B. bei der Schwefelsäure).

18.4.1 Säuren, in denen Wasserstoff-Atome nicht an Sauerstoff-Atome gebunden sind

Einige binäre Wasserstoff-Verbindungen wie zum Beispiel Chlorwasserstoff (HCl) und Schwefelwasserstoff (H_2S) sind Säuren. Zwei Faktoren beeinflussen ihre Säurestärke: die Elektronegativität und die Atomgröße des Elements, mit dem der Wasserstoff verbunden ist. Der erste Faktor wird deutlich, wenn man Wasserstoff-Verbindungen der Elemente einer Periode vergleicht. Der zweite Faktor ist von Bedeutung, wenn Vergleiche innerhalb einer Gruppe des Periodensystems angestellt werden.

Wasserstoff-Verbindungen von Elementen einer Periode. Die Säurestärke der binären Wasserstoff-Verbindungen von Elementen einer Periode nimmt von links nach rechts im Periodensystem in dem Maße zu, wie die Elektronegativitäten der Elemente zunehmen. Ein Atom eines stark elektronegativen Elements entzieht dem Wasserstoff-Atom die Elektronen stärker und erleichtert seine Abspaltung als Proton. Entsprechend der Zunahme der Elektronegativitäten in der Reihenfolge N < O < F nimmt die Säurestärke der Wasserstoff-Verbindungen zu:

$$NH_3 < H_2O < HF$$

Gegenüber Wasser ist NH_3 eine Base, HF eine Säure. Entsprechendes gilt für die Elemente der dritten Periode. Die Elektronegativitäten nehmen in der Reihenfolge P < S < Cl zu, die Säurestärke in der Reihenfolge $PH_3 < H_2S <$ HCl. PH_3 reagiert nicht mit Wasser, H_2S ist eine schwache, HCl eine starke Säure.

Wasserstoff-Verbindungen von Elementen einer Gruppe. Die Säurestärke der binären Wasserstoff-Verbindungen von Elementen einer Gruppe des Periodensystems nimmt mit der Atomgröße des Elements zu. Für die Wasserstoff-Verbindungen der Elemente der 6. und 7. Hauptgruppe nimmt die Säurestärke wie folgt zu:

$$H_2O < H_2S < H_2Se < H_2Te$$
$$HF \quad < HCl < HBr \quad < HI$$

(Die Zunahme HCl < HBr < HI ist in wässriger Lösung wegen des nivellierenden Effekts von Wasser nicht feststellbar.) Die Reihenfolge ist entgegengesetzt als nach den Elektronegativitäten zu erwarten. Der zweite die Säurestärke beeinflussende Faktor, die Atomgröße, ist von größerer Bedeutung als die Elektronegativität. Ein H^+-Ion lässt sich leichter von einem großen als von einem kleinen Atom abtrennen. Bei einem großen Atom ist die Valenzelektronenwolke auf einen größeren Raum verteilt und das H^+-Ion deshalb weniger fest eingebunden.

Beim Vergleich der Wasserstoff-Verbindungen von Elementen einer Periode sind die kleinen Unterschiede in den Atomgrößen unbedeutend. In einer Gruppe des Periodensystems nehmen die Atomgrößen von den leichten zu den schweren Elementen dagegen erheblich zu. Fluor hat einen Kovalenzradius von 71 pm, Iod einen von 133 pm; Fluorwasserstoff ist eine schwache Säure, Iodwasserstoff eine starke Säure. Die Elektronegativitäten von Kohlenstoff, Schwefel und Iod sind annähernd gleich. Der Kovalenzradius für C ist 77 pm, für S 103 pm, für I 133 pm. In dieser Reihenfolge nimmt die Säurestärke der Wasserstoff-Verbindungen zu: CH_4 dissoziiert überhaupt nicht in Wasser, H_2S ist eine schwache Säure, HI eine starke Säure.

18.4.2 Oxosäuren

In Oxosäuren liegt die Baugruppe

vor. Das Wasserstoff-Atom ist an ein Sauerstoff-Atom gebunden; dieses hat (fast) immer die gleiche Größe. Die Säurestärke wird in erster Linie von der Elektronegativität des Atoms Z abhängen.

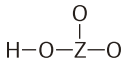
Wenn Z ein Metall-Atom mit geringer Elektronegativität ist, wird das mit *b* bezeichnete Elektronenpaar zum Sauerstoff-Atom gehören. Die Verbindung ist ein ionisch aufgebautes Hydroxid wie zum Beispiel Natriumhydroxid: Na^+OH^-.

Wenn Z ein Nichtmetall-Atom mit hoher Elektronegativität ist, ist die Bindung *b* eine kovalente Bindung, die weniger leicht spaltbar ist. Das Z-Atom teilt sich ein Elektronenpaar mit dem Sauerstoff-Atom und beansprucht somit eines seiner Elektronen; selbst wenn das Sauerstoff-Atom das elektronegativere Atom ist, ist seine Elektronendichte etwas verringert. Dies wirkt sich auf die Bindung *a* aus. Das O-Atom übt einen Elektronenzug auf die Elektronen der H—O-Bindung aus und erleichtert die Abspaltung des H^+-Ions. Hypochlorige Säure (HOCl) ist ein Beispiel.

Je elektronegativer das Z-Atom ist, desto mehr werden der H—O-Bindung Elektronen entzogen und desto leichter lässt sich das H^+-Ion abspalten. In der Reihe

nimmt die Elektronegativität des Z-Atoms und die Säurestärke zu.

An das Z-Atom können weitere Sauerstoff-Atome gebunden sein, zum Beispiel



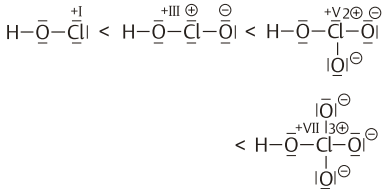
Die zusätzlichen O-Atome entziehen dem Z-Atom Elektronendichte und machen es positiver. Damit zieht es seinerseits stärker die Elektronen des O-Atoms, das mit dem H-Atom verbunden ist, zu sich. Dieses O-Atom beansprucht dadurch die Elektronen der O—H-Bindung stärker für sich und erleichtert die Abspaltung des H^+-Ions. Je mehr O-Atome an das Z-Atom gebunden sind, desto stärker ist der Effekt, desto saurer ist die Verbindung. Der Effekt ist deutlich an der Reihe der Oxochlorsäuren abzulesen.

Die Abstufung der Säurestärken bei den Oxochlorsäuren kann auch auf der Basis der Formalladungen am Chlor-Atom interpretiert werden. Je größer die Formalladung, desto stärker werden die Elektronenpaare in Richtung des Chlor-Atoms gezogen und desto größer ist die Säurestärke. Parallel zu den Formalladungen nimmt die Oxidationszahl des Chlor-Atoms zu. Die Oxidationszahl ist aber kein zuverlässiger Indikator für die Säurestärke, wie das Beispiel der Oxosäuren des Phosphors zeigt. Sie sind alle gleichermaßen mittelstarke Säuren, obwohl die Oxidationszahlen +I, +III und +V eine Zunahme der Säurestärke von H_3PO_2 nach H_3PO_4 erwarten lassen könnte. Die Oxidationszahlen geben hier keinen Anhaltspunkt, wohl aber die Formalladung am Phosphor-Atom, die in allen Fällen +1 ist.

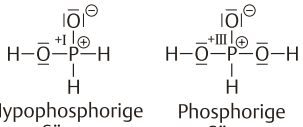
Allgemein kann man bei Oxosäuren die Säurestärke aus der Zahl der O-Atome abschätzen, die an das Z-Atom, jedoch nicht an ein H-Atom gebunden sind: H—O—NO_2 (Salpetersäure) ist stärker sauer als H—O—NO (salpetrige Säure); (H—O—)$_2SO_2$ (Schwefelsäure) ist stärker sauer als (H—O—)$_2$SO (schweflige Säure). Säuren der allgemeinen Formel $(HO)_mZO_n$ können nach dem Wert von *n* gemäß dem nebenstehenden Schema eingeteilt werden. Dabei ist die Unterscheidung zwischen starken und sehr starken Säuren für wässrige Lösun-

18

Zunehmende Säurestärke:

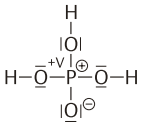


Etwa gleiche Säurestärke:



Hypophosphorige Säure

Phosphorige Säure



Phosphorsäure

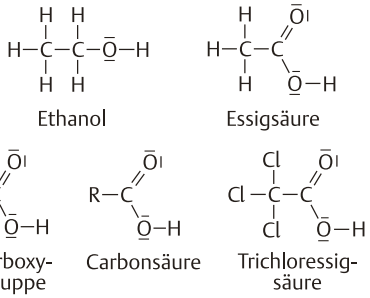
Säurestärke für Säuren der allgemeinen Formel $(HO)_mZO_n$

n = 0 schwache Säuren:	HOCl, $(HO)_3B$, $(HO)_4Si$
n = 1 mittelstarke Säuren:	HOClO, HONO, $(HO)_2SO$, $(HO)_3PO$
n = 2 starke Säuren:	$HOClO_2$, $HONO_2$, $(HO)_2SO_2$
n = 3 sehr starke Säuren:	$HOClO_3$, $HOIO_3$

gen unerheblich wegen des nivellierenden Effektes des Wassers; beide Kategorien spalten ihr erstes Proton in Wasser vollständig ab.

Der Effekt von elektronenanziehenden Gruppen lässt sich auch bei organischen Säuren verfolgen. Ethanol (H_3C-CH_2-OH) spaltet in wässriger Lösung kein Proton ab. Durch Einführung eines zweiten Sauerstoff-Atoms kommen wir zur Essigsäure (CH_3CO_2H); das H-Atom der OH-Gruppe ist sauer. Viele organische Säuren gehören zur Gruppe der Carbonsäuren, in denen die Carboxy-Gruppe (−COOH) vorkommt; die meisten sind schwache bis mittelstarke Säuren und gehören zur Kategorie mit $n = 1$.

Carbonsäuren haben die allgemeine Formel R−COOH, wobei R ein variabler Rest von Atomen ist. Änderungen im Aufbau von R können die Säurestärke beeinflussen. Wenn in der Essigsäure ein oder mehr der an das C-Atom gebundenen H-Atome durch elektronegative Atome (zum Beispiel Cl) ersetzt werden, nimmt die Säurestärke zu. Trichloressigsäure ist bedeutend stärker sauer als Essigsäure.



18.5 Das Lewis-Konzept

Bei genauer Betrachtung wird der Begriff der Base durch das Brønsted-Konzept wesentlich mehr erweitert als der Begriff der Säure. Eine Base im Sinne von Brønsted ist ein Molekül oder Ion, das über ein nichtbindendes (einsames) Elektronenpaar verfügt, an welches ein H^+-Ion (Proton) angelagert werden kann, und eine Säure ist eine Substanz, die der Base das H^+-Ion zur Verfügung stellen kann. Wenn ein Molekül oder Ion sein Elektronenpaar mit einem H^+-Ion teilen kann, so kann es dieses Elektronenpaar ebensogut mit anderen Spezies teilen.

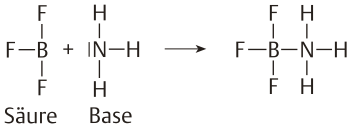
Gilbert N. Lewis hat 1923 einen erweiterten Säure-Base-Begriff eingeführt, der unabhängig vom H^+-Ion ist. Nach Lewis verfügt ein Teilchen (Molekül oder Ion) einer **Base** über ein einsames Elektronenpaar, mit dem eine kovalente Bindung zu einem anderen Atom, Molekül oder Ion geknüpft werden kann. Ein Teilchen einer **Säure** kann sich an das Elektronenpaar eines Basen-Teilchens unter Bildung einer kovalenten Bindung anlagern. Die Betonung liegt auf der Bildung der kovalenten Bindung zwischen Säure- und Base-Teilchen, wobei das Elektronenpaar für die Bindung jeweils von der Base zur Verfügung gestellt wird: die Base wirkt als *Elektronenpaar-Donator*, die Säure als *Elektronenpaar-Akzeptor*.

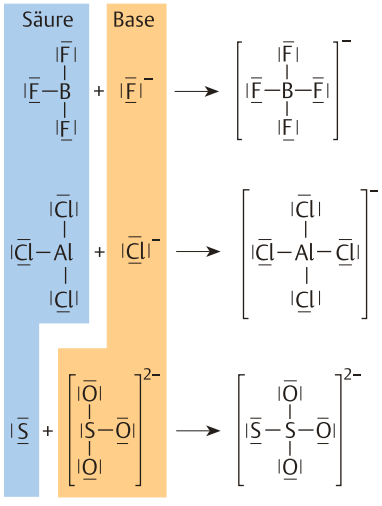
Beispiele für Säure-Base-Reaktionen nach diesem Konzept sind die Reaktionen von Bortrifluorid (BF_3) mit einer Base. Eine Substanz, die nach Brønsted eine Base ist, ist auch eine Base im Lewis-Konzept. Bei den Säuren umfasst die Lewis-Definition dagegen eine wesentlich größere Zahl von Substanzen. Ein Molekül einer Lewis-Säure muss ein unbesetztes Orbital haben (eine „Elektronenlücke"), das mit dem Elektronenpaar der Base besetzt werden kann. Zu den **Lewis-Säuren** sind folgende Spezies zu zählen:

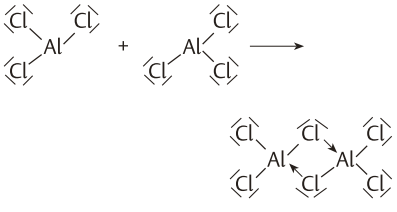
- Das Proton H^+
- Moleküle oder Atome mit unvollständigem Elektronenoktett, zum Beispiel BF_3, $AlCl_3$, das S-Atom.
  Aluminiumchlorid reagiert wie ein monomeres (d. h. nicht assoziiertes) Molekül $AlCl_3$. Reines Aluminiumchlorid ist (im Dampf oder in Lösung) dimer, d. h. zwei Moleküle Aluminiumchlorid sind zu einem Molekül Al_2Cl_6 assoziiert. Die Bildung des Dimeren ist eine Lewis-Säure-Base-Reaktion zwischen zwei $AlCl_3$-Molekülen: Ein Chlor-Atom von jedem $AlCl_3$-Molekül stellt dem Aluminium-Atom des anderen Moleküls ein Elektronenpaar zur Verfügung (in nebenstehender Formel durch Pfeile symbolisiert).

Definition

Lewis-Säure: Elektronenpaar-Akzeptor
Lewis-Base: Elektronenpaar-Donator







- Viele einfache Kationen sind als Lewis-Säuren aufzufassen, zum Beispiel:

Säure Base

$H^+ + Cl^- \rightarrow H{-}Cl$

$Cu^{2+} + 4\ |NH_3 \rightarrow [Cu(-NH_3)_4]^{2+}$

$Fe^{3+} + 6\ |C{\equiv}N|^- \rightarrow [Fe(-C{\equiv}N|)_6]^{3-}$

- Die Atome mancher Metalle können als Lewis-Säuren auftreten, zum Beispiel bei der Bildung von Metall-Carbonyl-Verbindungen wie Tetracarbonylnickel, das durch Reaktion des Metalls mit Kohlenmonoxid entsteht:

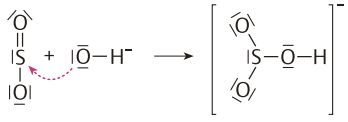
$Ni + 4\ |C{\equiv}O| \rightarrow Ni(-C{\equiv}O|)_4$

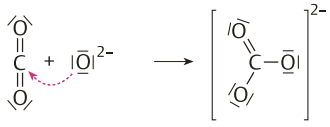
Säure Base

$SiF_4 + 2\,F^- \rightarrow SiF_6^{2-}$

$SnCl_4 + 2\,Cl^- \rightarrow SnCl_6^{2-}$

$PF_5 + F^- \rightarrow PF_6^-$





- Verbindungen von Elementen, deren Valenzschale über das Elektronenoktett hinaus aufgeweitet werden kann, können als Lewis-Säuren wirken, zum Beispiel SiF_4, $SnCl_4$ und PF_5; durch Reaktion mit Basen wie F^-- oder Cl^--Ionen kommen sie zu 12 Valenzelektronen und zur Koordinationszahl 6.
- In manchen Verbindungen wirken bestimmte Atome sauer, weil daran gebundene elektronegative Atome die Elektronendichte verringern. Das Schwefel-Atom im SO_2-Molekül reagiert zum Beispiel mit einem OH^--Ion, weil der Elektronenzug der O-Atome einen gewissen Elektronenmangel am Schwefel-Atom induziert. Ähnlich ist es beim CO_2. Auch Siliciumdioxid (SiO_2) reagiert mit Oxiden zu Silicaten (SiO_3^{2-}-Ionen), wenn auch erst bei höheren Temperaturen, bedingt durch die stabile Netzwerk-Struktur des festen Siliciumdioxids. Die Reaktion von Metalloxiden mit sauren Oxiden wie SiO_2, Al_2O_3 oder B_2O_3 ist technisch von Bedeutung zur Herstellung von Gläsern, Zement, keramischen Materialien u. a.

18

Arrhenius- und Brønsted-Säure-Base-Reaktionen können im Sinne von Lewis interpretiert werden, wobei das H^+-Ion die Rolle der Säure spielt. Nach Arrhenius und Brønsted ist eine Säure eine Substanz, die Protonen zur Verfügung stellt. Nach Lewis ist das Proton selbst die Säure.

Eine Brønsted-Säure-Base-Reaktion ist nach dem Lewis-Konzept eine Reaktion, bei der eine Base durch eine andere verdrängt wird. Bei der Reaktion

$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$

wird die an das Proton gebundene schwache Base Cl^- durch die stärkere Base H_2O verdrängt. Eine Base stellt einem Atomkern ein Elektronenpaar zur Verfügung; diese Eigenschaft wird als **nucleophil** bezeichnet (griechisch: „kernliebend"). H_2O ist stärker nucleophil als Cl^-. Eine Basenverdrängung ist eine nucleophile Verdrängungsreaktion.

Zu den nucleophilen Verdrängungsreaktionen gehören auch Reaktionen, die nicht zu den Brønsted-Säure-Base-Reaktionen zählen. Die Bildung des $Cu(NH_3)_4^{2+}$-Ions ist eine Lewis-Säure-Base-Reaktion. Die Reaktion wird in wässriger Lösung aus Cu^{2+}(aq) und NH_3 ausgeführt und stellt genaugenommen die Verdrängung der Base H_2O im Komplex $Cu(OH_2)_4^{2+}$ durch die stärkere Base NH_3 dar.

$Cu(OH_2)_4^{2+} + 4\,NH_3 \rightarrow Cu(NH_3)_4^{2+} + 4\,H_2O$

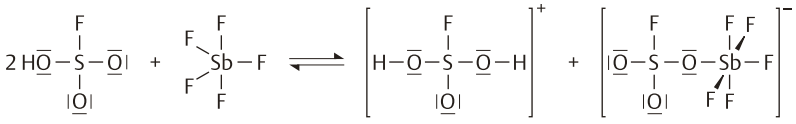
Lewis-Säuren sind Elektronenpaar-Akzeptoren; sie sind **elektrophil** (griechisch „elektronenliebend"). In einer elektrophilen Verdrängungsreaktion wird eine Lewis-Säure durch eine andere verdrängt. Diese Art Reaktion kommt seltener als die nucleophile Verdrängungsreaktion vor. Ein Beispiel ist die Reaktion von Nitrosylchlorid mit Aluminiumchlorid; wenn NOCl als Kombination der Lewis-Säure NO^+ und der Lewis-Base Cl^- angesehen wird, dann ist die Reaktion mit Aluminiumchlorid eine elektrophile Verdrängungsreaktion, bei der die Säure $AlCl_3$ die schwächere Säure NO^+ vom Cl^- verdrängt.

$NOCl + AlCl_3 \rightarrow NO^+ + AlCl_4^-$

Während sich die Stärke von Brønsted-Säuren und -Basen mit Hilfe der Gleichgewichtskonstanten gut erfassen lässt, ist dies bei Lewis-Säuren und -Ba-

sen kaum möglich. Man kann jedoch nach Ralph Pearson qualitativ **harte** und **weiche** Lewis-Säuren und -Basen unterscheiden (Tab. 18.3). Die Atome harter Säuren und Basen sind wenig, die von weichen sind leicht polarisierbar. Dabei gilt die Regel: *Harte Säuren verbinden sich vorzugsweise mit harten Basen, weiche Säuren verbinden sich vorzugsweise mit weichen Basen.* Das Thiocyanat-Ion, SCN^-, kann zum Beispiel mit seinem S- oder mit seinem N-Atom als Lewis-Base wirken. Es bindet sich vorzugsweise mit dem weichen S-Atom an weiche Lewis-Säuren, aber mit dem härteren N-Atom an harte Säuren. In der Verbindung $FeHg(SCN)_4$ sind dementsprechend die Thiocyanat-Gruppen mit ihren S-Atomen an die Quecksilber-Atome und mit ihren N-Atomen an die Fe-Atome gebunden.

Die Säurestärke mancher Brønsted-Säuren kann durch Zusatz von Lewis-Säuren verstärkt werden. Aus Fluoroschwefelsäure (Fluorsulfonsäure, HSO_3F), entsteht durch Zusatz der Lewis-Säure SbF_5 doppelt protonierte Fluoroschwefelsäure als besonders starke Brønsted-Säure:



Sie ist etwa 10^{18} mal stärker als Schwefelsäure. Noch stärker sauer ist die Lösung von SbF_5 in flüssigem Fluorwasserstoff. Säuren, die stärker sauer sind als konzentrierte Schwefelsäuren, werden **Supersäuren** genannt. Mit ihnen können sogar so extrem schwach basische Verbindungen wie Kohlenwasserstoffe protoniert werden.

18.6 Lösungsmittelbezogene Säuren und Basen

Das auf Wasser bezogene Säure-Base-Konzept von Arrhenius kann auf andere Lösungsmittel erweitert werden. Eine auf ein **Lösungsmittel bezogene Säure** ist eine Substanz, die in der Lösung das charakteristische Kation des Lösungsmittels bildet; eine **Base** bildet das charakteristische Anion des Lösungsmittels. Bei der Reaktion einer Säure mit einer Base, der Neutralisation, entsteht das Lösungsmittel als eines der Reaktionsprodukte. Auf Lösungsmittel bezogene Säure-Base-Systeme können für zahlreiche Lösungsmittel angegeben werden (Tab. 18.4); Wasser ist ein Beispiel dafür.

Nach Wasser ist flüssiges Ammoniak (Siedepunkt –33 °C) das am besten untersuchte Lösungsmittelsystem. Wegen vieler Ähnlichkeiten zum Wasser spricht man von einem wasserähnlichen Lösungsmittel. Das Ammoniak-Mole-

Harte (schwer polarisierbare) Lewis-Säuren vebinden sich vorzugsweise mit harten Lewis-Basen, weiche Lewis-Säuren mit weichen Lewis-Basen.

Thiocyanat (Rhodanid)

$2\,HF(l) + SbF_5 \rightarrow H_2F^+ + SbF_6^-$
$H_2F^+SbF_6^- + CH_4 \rightarrow CH_5^+SbF_6^- + HF$
CH_5^+ (Methanium-Ion) ist protoniertes Methan

Tab. 18.3 Einteilung von Lewis-Säuren und Basen nach ihrer chemischen Härte.

	Säuren	Basen
hart	H^+	F^-
	Li^+, Na^+, K^+	H_2O, OH^-, O^{2-}
	Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}	NH_3
	Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}	NO_3^-, CO_3^{2-}
	BF_3, BCl_3, $AlCl_3$	SO_4^{2-}, PO_4^{3-}
mittel	Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}	Cl^-, Br^-
	Cu^{2+}, Zn^{2+}, Sn^{2+}	N_3^-, SCN^-
weich	Cu^+, Ag^+, Au^+	H^-, I^-, S^{2-}
	Pd^{2+}, Pt^{2+}	**C**O, **C**N$^-$, **S**CN$^-$
	Cd^{2+}, Hg^{2+}	PR_3

Tab. 18.4 Einige Lösungsmittelsysteme.

Lösungsmittel	saures Ion	basisches Ion	typische Säure	typische Base
H_2O	H_3O^+	OH^-	HCl	NaOH
NH_3	NH_4^+	NH_2^-	NH_4Cl	$NaNH_2$
H_2NOH	H_3NOH^+	$HNOH^-$	$[H_3NOH]Cl$	K[HNOH]
CH_3CO_2H	$CH_3CO_2H_2^+$	$CH_3CO_2^-$	HCl	CH_3CO_2Na
SO_2	SO^{2+}	SO_3^{2-}	$SOCl_2$	Cs_2SO_3
N_2O_4	NO^+	NO_3^-	NOCl	$AgNO_3$
$COCl_2$	$COCl^+$	Cl^-	$[COCl]AlCl_4$	$CaCl_2$

kül ist polar, die NH_3-Moleküle sind über Wasserstoff-Brücken assoziiert. Flüssiges Ammoniak ist ein gutes Lösungsmittel für Ionenverbindungen und andere polare Verbindungen und wirkt ionisierend auf viele Elektrolyte. Viele Verbindungen bilden Ammoniakate, die den Hydraten entsprechen (z. B. $BaBr_2 \cdot 8\ NH_3$, $CaCl_2 \cdot 6\ NH_3$). Gelöste Ionen sind solvatisiert. Während Lösungen von Elektrolyten in Ammoniak den elektrischen Strom gut leiten, ist reines flüssiges Ammoniak, wie reines Wasser, ein schlechter Leiter.

Ammoniak dissoziiert in sehr geringem Maße:

$$2\,NH_3 \rightleftarrows NH_4^+ + NH_2^-$$

Die Reaktion entspricht völlig der Eigendissoziation des Wassers

$$2\,H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$$

und ist verantwortlich für die elektrischen Eigenschaften.

Säure in flüssigem NH_3: bildet NH_4^+-Ionen
Base: bildet NH_2^--Ionen
Neutralisation: $NH_4^+ + NH_2^- \rightarrow 2\,NH_3$

Jede Verbindung, die in Ammoniak gelöst Ammonium-Ionen (NH_4^+) bildet, ist eine Säure; jede Verbindung, die Amid-Ionen (NH_2^-) bildet, ist eine Base. Die Neutralisationsreaktion ist die Umkehrung der Eigendissoziation. Säure-Base-Reaktionen können mit Indikatoren verfolgt werden. Zum Beispiel wird Phenolphthalein in flüssigem Ammoniak rot, wenn Kaliumamid (KNH_2) darin gelöst wird; nach Neutralisation mit Ammoniumchlorid schlägt es nach farblos um.

Das Ammonium-Ion in flüssigem Ammoniak entspricht auch in anderer Hinsicht dem Oxonium-Ion in Wasser. So wie Metalle mit H_3O^+-Ionen in Wasser unter Wasserstoff-Entwicklung reagieren, tun sie es auch mit NH_4^+-Ionen in flüssigem Ammoniak. Die Reaktionen des Amid-Ions entsprechen denen des Hydroxid-Ions.

$$2\,Na(s) + 2\,NH_4^+ \rightarrow 2\,Na^+ + H_2(g) + 2\,NH_3(l)$$

$$Zn(OH)_2(s) + 2\,OH^- \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-} \quad \text{(in wässriger Lösung)}$$

$$Zn(NH_2)_2(s) + 2\,NH_2^- \rightarrow [Zn(NH_2)_4]^{2-} \quad \text{(in } NH_3\text{-Lösung)}$$

Übungsaufgaben

(Lösungen s. S. 648)

18.1 Ammoniumchlorid (NH_4Cl) reagiert mit Natriumamid ($NaNH_2$) in flüssigem Ammoniak zu Natriumchlorid und Ammoniak. Interpretieren Sie die Reaktion im Sinne der Brønsted-, Lewis- und der lösungsmittelbezogenen Säure-Base-Theorie. Nennen Sie jeweils die beteiligten Säuren und Basen.

18.2 Wie ist Wasser nach dem Arrhenius-, dem Brønsted-Lowry- und dem Lewis-Konzept zu klassifizieren? Formulieren Sie entsprechende Reaktionsgleichungen.

18.3 Welche ist die konjugierte Base von:

a. H_3PO_4
b. $H_2PO_4^-$
c. NH_3
d. HS^-
e. H_2SO_4
f. HCO_3^-

18.4 Welche ist die konjugierte Säure von:

a. H_2O
b. HS^-
c. NH_3
d. $H_2AsO_4^-$
e. F^-
f. NO_2^-

18.5 Identifizieren Sie alle Brønsted-Säuren und -Basen:

a. $NH_3 + HCl \rightleftarrows NH_4^+ + Cl^-$
b. $HSO_4^- + CN^- \rightleftarrows HCN + SO_4^{2-}$
c. $H_2PO_4^- + CO_3^{2-} \rightleftarrows HPO_4^{2-} + HCO_3^-$
d. $H_3O^+ + HS^- \rightleftarrows H_2S + H_2O$
e. $N_2H_4 + HSO_4^- \rightleftarrows N_2H_5^+ + SO_4^{2-}$
f. $H_2O + NH_2^- \rightleftarrows NH_3 + OH^-$

18.6 Formulieren Sie Reaktionsgleichungen, um das Verhalten folgender Substanzen als Brønsted-Säuren zu illustrieren:

a. H_2O
b. HF
c. HSO_3^-
d. NH_4^+
e. HOCl

18.7 Formulieren Sie Reaktionsgleichungen, um das Verhalten folgender Substanzen als Brønsted-Basen zu illustrieren:

a. OH^-
b. N^{3-}
c. H_2O
d. HCO_3^-
e. O^{2-}
f. SO_4^{2-}

18.8 Folgende Gleichgewichte liegen alle auf der rechten Seite. Stellen Sie eine Liste aller vorkommenden Brønsted-Säuren nach abnehmender Säurestärke auf. Stellen Sie eine entsprechende Liste für die Brønsted-Basen auf.

a. $H_3O^+ + H_2PO_4^- \rightleftarrows H_3PO_4 + H_2O$
b. $HCN + OH^- \rightleftarrows H_2O + CN^-$
c. $H_3PO_4 + CN^- \rightleftarrows HCN + H_2PO_4^-$
d. $H_2O + NH_2^- \rightleftarrows NH_3 + OH^-$

18.9 Stellen Sie wie in Aufgabe 18.8 zwei Listen für folgende rechts liegenden Gleichgewichte auf:

a. $HCO_3^- + OH^- \rightleftarrows H_2O + CO_3^{2-}$
b. $CH_3CO_2H + HS^- \rightleftarrows H_2S + CH_3CO_2^-$
c. $H_2S + CO_3^{2-} \rightleftarrows HCO_3^- + HS^-$
d. $HSO_4^- + CH_3CO_2^- \rightleftarrows CH_3CO_2H + SO_4^{2-}$

18.10 Für welche der folgenden Kombinationen ist ein erheblicher Reaktionsablauf (über 50 %) nach den Listen von Aufgabe 18.8 zu erwarten?

a. $H_3O^+ + CN^- \rightarrow$
b. $NH_3 + CN^- \rightarrow$
c. $HCN + H_2PO_4^- \rightarrow$
d. $H_3PO_4 + NH_2^- \rightarrow$

18.11 Für welche der folgenden Kombinationen ist ein erheblicher Reaktionsablauf (> 50 %) nach den Listen von Aufgabe 18.9 zu erwarten?

a. $HCO_3^- + CH_3CO_2^- \rightarrow$
b. $HSO_4^- + HS^- \rightarrow$
c. $CH_3CO_2H + CO_3^{2-} \rightarrow$
d. $H_2S + CH_3CO_2^- \rightarrow$

18.12 Ordnen Sie nach abnehmender Säurestärke:

a. AsH_3, H_2Se, HBr
b. H_2S, H_2Se, H_2Te

18.13 Welche ist von den folgenden Paaren jeweils die stärkere Säure?

a. H_3PO_4, H_3AsO_4
b. H_3AsO_3, H_3AsO_4
c. H_2SO_4, H_2SO_3
d. H_3BO_3, H_2CO_3
e. H_2Se, HBr
f. H_2SO_4, H_2SeO_4
g. $HClO_3$, HIO_3

18.14 Welche ist von den folgenden Paaren jeweils die stärkere Base?

a. P^{3-}, S^{2-}
b. PH_3, NH_3
c. SiO_3^{2-}, SO_3^{2-}
d. NO_2^-, NO_3^-
e. Br^-, F^-
f. SO_4^{2-}, PO_4^{3-}
g. HSO_3^-, HSO_4^-

18.15 Zeichnen Sie die Lewis-Formeln (einschließlich Formalladungen) für Selensäure, H_2SeO_4, und Tellursäure, $Te(OH)_6$. Welche ist die stärkere Säure?

18.16 Interpretieren Sie folgende Reaktionen im Sinne der Lewis-Theorie:

a. $AuCN + CN^- \rightarrow Au(CN)_2^-$
b. $F^- + HF \rightarrow FHF^-$
c. $S + S^{2-} \rightarrow S_2^{2-}$
d. $CS_2 + SH^- \rightarrow S_2CSH^-$
e. $Fe + 5\,CO \rightarrow Fe(CO)_5$
f. $SeF_4 + F^- \rightarrow SeF_5^-$

18.17 Geben Sie für die folgenden Lewis-Verdrängungsreaktionen die Art der Verdrängung an und welche Spezies verdrängend wirkt und welche verdrängt wird:

a. $H_3CI + OH^- \rightarrow H_3COH + I^-$
b. $S^{2-} + H_2O \rightarrow HS^- + OH^-$
c. $Br_2 + FeBr_3 \rightarrow Br^+ + FeBr_4^-$
d. $NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3 + H_2O$
e. $HONO_2 + H^+ \rightarrow NO_2^+ + H_2O$
f. $H_3CCl + AlCl_3 \rightarrow H_3C^+ + AlCl_4^-$

19 Säure-Base-Gleichgewichte

Übersicht

19.1 **Das Ionenprodukt des Wassers. *p*H-Wert** · *291*
19.2 **Schwache Elektrolyte** · *292*
19.3 **Indikatoren** · *297*
19.4 **Pufferlösungen** · *298*
19.5 **Mehrprotonige Säuren** · *301*
19.6 **Salze schwacher Säuren und Basen** · *304*
19.7 **Säure-Base-Titrationen** · *306*
19.8 **Erweiterung des Säure-Base-Konzepts auf Festkörper** · *308*

Übungsaufgaben · *310*

Zusammenfassung

Wasser dissoziiert in geringem Maß zu H^+(aq)- und OH^-(aq)-Ionen. Die Gleichgewichtskonstante

$$c(H^+) \cdot c(OH^-) = K_W$$

ist das *Ionenprodukt* des Wassers; bei 25 °C ist $K_W = 10^{-14}\ mol^2/L^2$. Die Konzentration $c(H_2O)$ des Wassers ist dabei in K_W einbezogen, da sie als konstant betrachtet werden kann. Für den *pH-Wert* gilt $pH = -lg[c(H^+)/(mol\ L^{-1})]$. Eine Lösung mit $pH = 7$ ist bei Raumtemperatur neutral, mit $pH < 7$ ist sie sauer, mit $pH > 7$ ist sie basisch.

Wässrige Lösungen von *schwachen Elektrolyten* enthalten gelöste Moleküle im Gleichgewicht mit Ionen. Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Dissoziation von schwachen Säuren ergibt die *Säuredissoziationskonstante* K_S; die *Basenkonstante* K_B ist die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion einer schwachen Base mit Wasser. Für ein konjungiertes Säure-Base-Paar stehen K_S und K_B in Beziehung zueinander: $K_S \cdot K_B = K_W$. Der *Dissoziationsgrad* entspricht dem Anteil der Moleküle, die zu Ionen dissoziiert sind. Für Berechnungen in konzentrierteren Lösungen müssen anstelle der Stoffmengenkonzentrationen c die *Aktivitäten* a verwendet werden, $a = f \cdot c/(mol\ L^{-1})$; der *Aktivitätskoeffizient* f liegt meist zwischen 0 und 1 und weicht von 1 umso mehr ab, je konzentrierter die Lösung ist.

Indikatoren ändern ihre Farbe in Lösung in Abhängigkeit vom *p*H-Wert. Sie sind selbst schwache Säuren.

Eine *Pufferlösung* enthält eine schwache Säure *und* ihre konjugierte Base. Sie ändert ihren *p*H-Wert nur geringfügig bei Zugabe einer begrenzten Säure- oder Basenmenge. Der *p*H-Wert einer Pufferlösung kann mit der *Henderson-Hasselbalch-Gleichung* berechnet werden:

$$pH = pK_S - lg[c(HA)/c(A^-)]$$

Mehrprotonige Säuren dissoziieren schrittweise. Für jeden Schritt gibt es eine eigene Dissoziationskonstante. Die Konzentrationen aller Teilchen in der Lösung können damit berechnet werden.

Lösungen von *Salzen schwacher Säuren* oder *schwacher Basen* sind sauer bzw. basisch. Das Anion einer schwachen Säure ist deren konjugierte Base, das Kation einer schwachen Base ist deren konjugierte Säure. Kationen und Anionen starker Basen bzw. Säuren beeinflussen den *p*H-Wert nicht.

Eine *Titrationskurve* zeigt die *p*H-Änderung in Abhängigkeit der zugegebenen Basen- oder Säuremengen bei einer Säure-Base-Titration. Beim Erreichen des *Äquivalenzpunktes* ändert sich der *p*H-Wert sprunghaft; damit wird der Äquivalenzpunkt erkannt. Bei der Titration einer schwachen Säure mit einer starken Base oder einer schwachen Base mit einer starken Säure kann der Äquivalenzpunkt nur erkannt werden, wenn der Indikator passend gewählt wurde.

Das Säure-Base-Konzept kann auf Festkörper übertragen werden. In festem AgCl entsprechen Ag^+-Ionen auf Zwischengitterplätzen den H^+-Ionen in Wasser, und Kationen-Leerstellen entsprechen OH^--Ionen. Eingebaute Fremdatome wirken wie Säuren oder Basen.

Schlüsselworte (s. Glossar)

Ionenprodukt des Wassers
*p*H-Wert
*p*OH-Wert

Säuredissoziationskonstante K_S
pK-Wert
Dissoziationsgrad
Basenkonstante K_B

Aktivität
Aktivitätskoeffizient
Indikator

Pufferlösung
Henderson-Hasselbalch-Gleichung
Titrationskurve
Äquivalenzpunkt

Die Prinzipien des chemischen Gleichgewichts gelten auch für Moleküle und Ionen in wässriger Lösung. Wir betrachten zunächst Gleichgewichte, an denen Säuren und Basen beteiligt sind.

19.1 Das Ionenprodukt des Wassers. *p*H-Wert

Auf die Eigendissoziation des Wassers lässt sich das Massenwirkungsgesetz anwenden:

$$2\,H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^- \qquad \frac{c(H_3O^+) \cdot c(OH^-)}{c^2(H_2O)} = K$$

Das Gleichgewicht liegt weitgehend auf der linken Seite, K hat einen sehr kleinen Zahlenwert. In reinem Wasser wie auch in verdünnten Lösungen kann die Konzentration der Wasser-Moleküle als konstant angesehen werden; ein Liter Wasser enthält:

$$c(H_2O) = \frac{1000\,g \cdot L^{-1}}{18{,}015\,g \cdot mol^{-1}} = 55{,}51\,mol/L$$

Da $c(H_2O)$ als konstant angenommen werden kann, kann es in die Gleichgewichtskonstante einbezogen werden. Der Einfachheit halber verwenden wir außerdem die übliche Bezeichnung $c(H^+)$ anstelle von $c(H_3O^+)$:

$$c(H^+) \cdot c(OH^-) = K \cdot c^2(H_2O)$$
$$c(H^+) \cdot c(OH^-) = K_W \qquad (19.1)$$

Gleichung (19.1) ist das **Ionenprodukt** des Wassers. Bei 25 °C hat es den Zahlenwert $K_W = 1{,}0 \cdot 10^{-14}\ mol^2/L^2$. In *reinem* Wasser entstehen H^+(aq)- und OH^-(aq)-Ionen zu gleichen Teilen, $c(H^+) = c(OH^-)$; es gilt deshalb

$$c^2(H^+) = 1{,}0 \cdot 10^{-14}\ mol^2/L^2$$
$$c(H^+) = 1{,}0 \cdot 10^{-7}\ mol/L$$

Wird eine Säure in Wasser gelöst, so ist die H^+(aq)-Konzentration größer als 10^{-7} mol/L und die OH^-(aq)-Konzentration, entsprechend Gleichung (19.1), kleiner als 10^{-7} mol/L. Wir sprechen von einer sauren Lösung. Umgekehrt ist in einer basischen Lösung $c(OH^-) > 10^{-7}$ und $c(H^+) < 10^{-7}$ mol/L.

Um nicht immer mit Potenzzahlen umgehen zu müssen, ist es zweckmäßig, logarithmische Größen einzuführen. Wir definieren den ***p*H-Wert** und den ***p*OH-Wert** als den negativen Zehnerlogarithmus von $c(H^+)$ bzw. $c(OH^-)$:

$$pH = -\lg \frac{c(H^+)}{mol \cdot L^{-1}} \qquad pOH = -\lg \frac{c(OH^-)}{mol \cdot L^{-1}}$$

Für reines Wasser ist pH = 7; Lösungen, die einen pH-Wert von 7 haben, nennen wir *neutral*. In *sauren* Lösungen ist der pH-Wert kleiner als 7; in *basischen* Lösungen gilt pH > 7. Eine pH-Wert-Erniedrigung um eine Einheit bedeutet eine Verzehnfachung von $c(H^+)$. Die Zusammenhänge sind in Tab. 19.1 zusammengefasst.

Logarithmisch formuliert, lautet das Ionenprodukt (19.1) des Wassers:

$$pH + pOH = pK_W = 14 \qquad (19.2)$$

wobei auch für die Konstante K_W der negative Logarithmus verwendet wurde: $pK_W = -\lg K_W/(mol^2\ L^{-2})$.

Da sich die riesige Anzahl der H_2O-Moleküle durch die geringe Eigendissoziation kaum ändert, kann in guter Näherung die Variable $c(H_2O)$ als Konstante angenommen werden und die Gleichgewichtskonstante einbezogen werden.

Definition

Ionenprodukt des Wassers:

$K_W = c(H^+) \cdot c(OH^-)$
$= 1{,}0 \cdot 10^{-14}\ mol^2/L^2$ (bei 25 °C)

Definition

***p*H- und *p*OH-Wert:**

$$pH = -\lg \frac{c(H^+)}{mol \cdot L^{-1}}$$

$$pOH = -\lg \frac{c(OH^-)}{mol \cdot L^{-1}}$$

$$pH + pOH = pK_W = -\lg \frac{K_W}{mol^2 \cdot L^{-2}} = 14$$

In den logarithmischen Ausdrücken werden die Konzentrationen durch die Maßeinheit $mol \cdot L^{-1}$ dividiert. Damit kommt zum Ausdruck, dass sich alle Rechnungen mit pH, pOH- und pK-Werten ausschließlich auf die Maßeinheit $mol \cdot L^{-1}$ beziehen. Logarithmen können nur von dimensionslosen Zahlen genommen werden.

Die Dissoziation von H_2O in H^+ und OH^- ist ein endothermer Vorgang. Das Ionenprodukt des Wassers ist daher temperaturabhängig. Erhöhung der Temperatur führt zur Zunahme der Dissoziation und Erhöhung der H^+-Konzentration; der *p*H-Wert sinkt mit steigender Temperatur.
Der *p*H-Wert des Neutralpunkts ist:

T/°C	*p*H	*T*/°C	*p*H
0	7,47	30	6,92
10	7,27	37	6,81
20	7,08	50	6,63
25	7,00	100	6,13

Reines, siedendes Wasser von 100 °C ist neutral und hat einen *p*H-Wert von 6,13.

Tab. 19.1 Die *p*H-Skala für Lösungen mit Konzentrationen bis 1 mol/L.

*p*H	$c(H^+)$ /(mol · L^{-1})	$c(OH^-)$ /(mol · L^{-1})	
14	10^{-14}	1 (=10^0)	
13	10^{-13}	10^{-1}	
12	10^{-12}	10^{-2}	
11	10^{-11}	10^{-3}	zunehmend basisch
10	10^{-10}	10^{-4}	
9	10^{-9}	10^{-5}	
8	10^{-8}	10^{-6}	
7	10^{-7}	10^{-7}	neutral
6	10^{-6}	10^{-8}	
5	10^{-5}	10^{-9}	
4	10^{-4}	10^{-10}	zunehmend sauer
3	10^{-3}	10^{-11}	
2	10^{-2}	10^{-12}	
1	10^{-1}	10^{-13}	
0	1 (=10^0)	10^{-14}	

Beispiel 19.1

Wie groß sind $c(H^+)$, $c(OH^-)$, *p*H und *p*OH für Salzsäure mit 0,02 mol/L HCl? Da HCl ein starker Elektrolyt ist, entspricht die Konzentration der H^+(aq)-Ionen der eingesetzten HCl-Konzentration. Der Anteil der H^+(aq)-Ionen, die aus dem Wasser stammen, kann dagegen vernachlässigt werden.

$$c(H^+) = 0{,}02 \text{ mol/L} = 2{,}0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$p\text{H} = -\lg (2{,}0 \cdot 10^{-2}) = -\lg 2{,}0 - \lg 10^{-2} = -0{,}30 + 2 = 1{,}7$$

$$c(OH^-) = \frac{K_W}{c(H^+)} = \frac{10^{-14}}{2{,}0 \cdot 10^{-2}} \text{ mol/L} = 5{,}0 \cdot 10^{-13} \text{ mol/L}$$

$$p\text{OH} = 14 - p\text{H} = 12{,}3$$

Beispiel 19.2

Welchen *p*H-Wert hat Natronlauge mit 0,0005 mol NaOH pro Liter? Wie groß ist $c(H^+)$?

$$c(OH^-) = 0{,}0005 \text{ mol/L} = 5{,}0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$p\text{OH} = -\lg (5{,}0 \cdot 10^{-4}) = 3{,}3$$

$$p\text{H} = 14 - p\text{OH} = 10{,}7$$

$$c(H^+) = 10^{-10{,}7} \text{ mol/L} = 2{,}00 \cdot 10^{-11} \text{ mol/L}$$

Dissoziation von Essigsäure:

$$CH_3CO_2H + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + CH_3CO_2^-$$

$$\frac{c(H_3O^+) \cdot c(CH_3CO_2^-)}{c(CH_3CO_2H) \cdot c(H_2O)} = K$$

mit $c(H_2O)$ = konst. und $c(H^+) = c(H_3O^+)$:

$$\frac{c(H^+) \cdot c(CH_3CO_2^-)}{c(CH_3CO_2H)} = K \cdot c(H_2O)$$

$$= K_S \qquad (19.3)$$

Dies entspricht der vereinfachten Reaktionsgleichung

$$CH_3CO_2H \rightleftarrows H^+ + CH_3CO_2^-$$

19.2 Schwache Elektrolyte

Starke Elektrolyte sind in wässriger Lösung vollständig dissoziiert. Eine Lösung von Calciumchlorid in Wasser mit $c(CaCl_2)$ = 0,01 mol/L enthält zum Beispiel Ca^{2+}-Ionen mit $c(Ca^{2+})$ = 0,01 mol/L und Cl^--Ionen mit $c(Cl^-)$ = 0,02 mol/L, aber keine $CaCl_2$-Moleküle. Schwache Elektrolyte sind in wässriger Lösung dagegen unvollständig dissoziiert. Gelöste Moleküle stehen im Gleichgewicht mit Ionen.

Für die Dissoziation von Essigsäure in wässriger Lösung lässt sich das Massenwirkungsgesetz wie nebenstehend formulieren. In verdünnten Lösungen kann die Konzentration des Wassers als konstant angesehen werden. Die Stoffmenge H_2O, die zur Bildung von H_3O^+-Ionen benötigt wird, ist sehr klein im Vergleich zur Stoffmenge des vorhandenen Wassers; für Essigsäure mit

$c(CH_3CO_2H)$ = 0,1 mol/L werden etwa 0,001 mol/L Wasser zur Bildung der H_3O^+-Ionen benötigt, während Wasser etwa 55,5 mol/L H_2O enthält. Wir beziehen die konstante Größe $c(H_2O)$ in die Gleichgewichtskonstante ein, die wir mit K_S bezeichnen und **Säuredissoziationskonstante** (kurz: Dissoziationskonstante) nennen. Der Einfachheit halber verwenden wir wieder die Bezeichnung $c(H^+)$ anstelle von $c(H_3O^+)$; das so formulierte Massenwirkungsgesetz entspricht einer vereinfachten Reaktionsgleichung, in der das Wasser nicht vorkommt. Bei Säuredissoziationsgleichgewichten stehen konventionsgemäß die H^+- (oder H_3O^+) Ionen auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung und somit im Zähler des Massenwirkungsgesetzes.

Der **Dissoziationsgrad** α eines schwachen Elektrolyten in wässriger Lösung ist der Bruchteil der gesamten Stoffmenge des Elektrolyten, der in Ionen dissoziiert ist. Der Dissoziationsgrad wird häufig in Prozent angegeben.

Dissoziationsgrad von Essigsäure:

$$\alpha = \frac{c(CH_3CO_2^-)}{c_0(CH_3CO_2H)}$$

$$= \frac{c(CH_3CO_2^-)}{c(CH_3CO_2H) + c(CH_3CO_2^-)} \qquad (19.4)$$

mit $c_0(CH_3CO_2H)$

$= c(CH_3CO_2H) + c(CH_3CO_2^-)$

= Gesamtstoffmengenkonzentration des schwachen Elektrolyten

Beispiel 19.3 B

In wässriger Lösung bei 25 °C ist Essigsäure bei einer Gesamtkonzentration von 0,1000 mol/L zu 1,34% dissoziiert. Wie groß ist die Dissoziationskonstante K_S von Essigsäure?

$$c_0(CH_3CO_2H) = c(CH_3CO_2H) + c(CH_3CO_2^-) = 0{,}1000\ \text{mol/L}$$

$$\alpha = \frac{c(CH_3CO_2^-)}{c_0(CH_3CO_2H)} = 0{,}0134$$

$$c(CH_3CO_2^-) = 0{,}0134 \cdot 0{,}1000\ \text{mol/L} = 0{,}00134\ \text{mol/L}$$

$$c(CH_3CO_2H) = c_0(CH_3CO_2H) - c(CH_3CO_2^-)$$

$$= 0{,}1000\ \text{mol/L} - 0{,}00134\ \text{mol/L} = 0{,}09866\ \text{mol/L}$$

Nach der Reaktionsgleichung

$$CH_3CO_2H \rightleftarrows CH_3CO_2^- + H^+$$

entstehen H^+- und $CH_3CO_2^-$-Ionen in der gleichen Menge:

$$c(H^+) = c(CH_3CO_2^-)$$

$$K_S = \frac{c(H^+) \cdot c(CH_3CO_2^-)}{c(CH_3CO_2H)} = \frac{c^2(CH_3CO_2^-)}{c(CH_3CO_2H)} = \frac{0{,}00134^2\ \text{mol}^2/\text{L}^2}{0{,}09866\ \text{mol/L}}$$

$$= 1{,}8 \cdot 10^{-5}\ \text{mol/L}$$

$$pK_S = -\lg \frac{K_S}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 4{,}74$$

Mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes lassen sich die Konzentrationen der beteiligten Teilchenspezies berechnen. Wenn c_0 Mol Essigsäure pro Liter in Wasser gelöst sind und davon x Mol pro Liter dissoziieren, dann enthält die Lösung undissoziierte Essigsäure und H^+- und $CH_3CO_2^-$-Ionen in den Konzentrationen:

$$c(CH_3CO_2H) = c_0 - x \qquad c(H^+) = c(CH_3CO_2^-) = x$$

(nach der Reaktionsgleichung entstehen H^+ und $CH_3CO_2^-$ im Verhältnis 1 : 1). Wenn wir diese Größen in das Massenwirkungsgesetz einsetzen, erhalten wir:

$$\frac{c(H^+) \cdot c(CH_3CO_2^-)}{c(CH_3CO_2H)} = \frac{x^2}{c_0 - x} = K_S \qquad (19.5)$$

$$x^2 + K_S x - K_S \cdot c_0 = 0 \qquad (19.6)$$

$$x = c(H^+) = -\tfrac{1}{2}K_S + \sqrt{\tfrac{1}{4}K_S^2 + K_S c_0} \qquad (19.7)$$

Von den beiden Lösungen der quadratischen Gleichung (19.6) ist die mit negativem Vorzeichen vor der Wurzel physikalisch unsinnig und wurde in Gleichung (19.7) nicht berücksichtigt (eine Konzentration kann nicht negativ sein).

Bei schwachen Säuren ist K_S klein, und für Gleichung (19.7) kann man dann näherungsweise setzen

$$x = c(H^+) \approx \sqrt{K_S \cdot c_0} \tag{19.8}$$

$$pH \approx \tfrac{1}{2}\left(pK_S - \lg \frac{c_0}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}\right) \tag{19.9}$$

pH-Wert einer schwachen Säure:

$$pH \approx \tfrac{1}{2}\left(pK_S - \lg \frac{c_0}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}\right)$$

mit $pK_S = -\lg \dfrac{K_S}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}$

Zu diesem Ergebnis kann man auch ohne Lösung der quadratischen Gleichung (19.6) kommen, wenn man in Gleichung (19.5) $c_0 - x \approx c_0$ setzt; dies ist gerechtfertigt, denn wegen der geringen Dissoziation gilt $c_0 \gg x$. Wie gut die Näherung (19.8) mit der exakteren Lösung (19.7) übereinstimmt, zeigt das Beispiel der Essigsäure. Für eine eingesetzte Konzentration von c_0 = 1,0 mol/L und mit dem Zahlenwert $K_S = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$ mol/L (vgl. Beispiel 19.3) ergibt sich $x = 4{,}23 \cdot 10^{-3}$ mol/L nach Gleichung (19.7) und $x = 4{,}24 \cdot 10^{-3}$ mol/L nach Gleichung (19.8). In Tab. 19.2 sind die Ionenkonzentrationen und Dissoziationsgrade für Essigsäure bei verschiedenen Gesamtkonzentrationen aufgeführt. Siehe auch Beispiele 19.4 und 19.5.

Tab. 19.2 Ionenkonzentrationen und Dissoziationsgrade für Lösungen von Essigsäure bei 25° C.

Gesamtkonzentration $c_0(CH_3CO_2H)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$c(H^+) = c(CH_3CO_2^-)$ $/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	pH	Dissoziationsgrad α (%)
1,00	0,00426	2,37	0,426
0,100	0,00134	2,87	1,34
0,0100	0,000418	3,38	4,18
0,00100	0,000126	3,90	12,6

Beispiel 19.4

Welche ist die Konzentration aller Teilchen in einer Lösung von salpetriger Säure mit $c_0(HNO_2)$ = 0,10 mol/L bei 25 °C? Welchen *p*H-Wert hat die Lösung? $K_S = 5{,}6 \cdot 10^{-4}$ mol/L

$$HNO_2 \rightleftarrows H^+ + NO_2^-$$

Nach Gleichung (19.7) ist

$$c(H^+) = -\tfrac{1}{2} \cdot 5{,}6 \cdot 10^{-4} + \sqrt{\tfrac{1}{4} \cdot 5{,}6^2 \cdot 10^{-8} + 5{,}6 \cdot 10^{-4} \cdot 0{,}10}\ \text{mol/L}$$

$$= 7{,}2 \cdot 10^{-3}\ \text{mol/L}$$

$$pH = 2{,}14$$

$$c(NO_2^-) = c(H^+) = 7{,}2 \cdot 10^{-3}\ \text{mol/L}$$

$$c(HNO_2) = c_0(HNO_2) - c(NO_2^-) = 0{,}093\ \text{mol/L}$$

Nach der Näherung (19.8) ergibt sich:

$$c(H^+) \approx \sqrt{5{,}6 \cdot 10^{-4} \cdot 0{,}1}\ \text{mol/L} = 7{,}5 \cdot 10^{-3}\ \text{mol/L}$$

$$pH \approx 2{,}13$$

Beispiel 19.5

Die Lösung einer schwachen Säure HX mit 0,10 mol/L hat einen *p*H-Wert von 3,30. Wie groß ist die Dissoziationskonstante von HX?

$c(H^+) = 10^{-3,30}$ mol/L $\qquad c_0(HX) = 0,10$ mol/L

Nach Näherung (19.8) ist:

$$K_S = \frac{c^2(H^+)}{c_0(HX)} = \frac{10^{-6,60}\ \text{mol}^2/\text{L}^2}{10^{-1}\ \text{mol/L}} = 10^{-5,60}\ \text{mol/L} = 2,5 \cdot 10^{-6}\ \text{mol/L}$$

$$pK_S = 5,60$$

In wässrigen Lösungen von schwachen Basen stellt sich ein Geichgewicht ein, an dem OH^--Ionen beteiligt sind. Die zugehörige Gleichgewichtskonstante K_B nennen wir die **Basenkonstante**. Wie nebenstehend am Beispiel der schwachen Base Ammoniak gezeigt, kann bei der Formulierung des Massenwirkungsgesetzes die Wasser-Konzentration $c(H_2O)$ als konstant angesehen werden; sie wird in die Konstante K_B einbezogen.

Zur Berechnung des *p*H-Werts der Lösung einer schwachen Base kann man analog vorgehen, wie bei schwachen Säuren. Im Falle des Ammoniaks entstehen bei der Reaktion mit Wasser die NH_4^+- und die OH^--Ionen in gleicher Menge: $x = c(NH_4^+) = c(OH^-)$, während die NH_3-Konzentration auf $c(NH_3) = c_0 - x$ abnimmt (c_0 = Anfangskonzentration). Setzen wir die Größen x und $c_0 - x$ in Gleichung (19.10) ein, so erhalten wir eine Gleichung, die völlig der Gleichung (19.5) entspricht:

$$\frac{x^2}{c_0 - x} = K_B$$

Sie hat die Lösung

$$x = c(OH^-) = -\tfrac{1}{2}K_B + \sqrt{\tfrac{1}{4}K_B^2 + K_B c_0} \qquad (19.11)$$

oder näherungsweise

$$x = c(OH^-) \approx \sqrt{K_B c_0} \qquad (19.12)$$

$$pOH \approx \tfrac{1}{2}\left(pK_B - \lg\frac{c_0}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}\right) \qquad (19.13)$$

Zwischen der Basenkonstanten K_B einer Base und der Säuredissoziationskonstanten K_S ihrer konjugierten Säure besteht ein einfacher Zusammenhang. Wenn HA eine beliebige Säure und A^- ihre konjugierte Base ist, so gilt:

Säuredissoziation:

$$HA \rightleftarrows H^+ + A^-$$

$$\frac{c(H^+) \cdot c(A^-)}{c(HA)} = K_S$$

Basenreaktion:

$$A^- + H_2O \rightleftarrows HA + OH^-$$

$$\frac{c(HA) \cdot c(OH^-)}{c(A^-)} = K_B$$

$$K_S \cdot K_B = \frac{c(H^+) \cdot c(A^-)}{c(HA)} \cdot \frac{c(HA) \cdot c(OH^-)}{c(A^-)} = K_W = 10^{-14}\ \text{mol}^2/\text{L}^2 \qquad (19.14)$$

$$pK_S + pK_B = pK_W = 14 \qquad (19.15)$$

Basenkonstante von Ammoniak:

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

$$\frac{c(NH_4^+) \cdot c(OH^-)}{c(NH_3) \cdot c(H_2O)} = K$$

mit $c(H_2O)$ = konst.:

$$\frac{c(NH_4^+) \cdot c(OH^-)}{c(NH_3)} = K \cdot c(H_2O) = K_B \qquad (19.10)$$

$$pK_B = -\lg\frac{K_B}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

pOH-Wert einer schwachen Base:

$$pOH \approx \tfrac{1}{2}\left(pK_B - \lg\frac{c_0}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}\right)$$

Mit Hilfe von Gleichung (19.8) oder (19.9) kann man die Konzentration der $H^+(aq)$-Ionen bzw. den *p*H-Wert für Lösungen von schwachen Säuren mit hinreichender Genauigkeit berechnen. Entsprechend kann Gleichung (19.12) oder (19.13) für Lösungen schwacher Basen angewandt werden. Wenn $K_S > 10^{-4}$ bzw. $K_B > 10^{-4}$ ist, sollte Gleichung (19.7) bzw. (19.11) verwendet werden; die Näherungen (19.8) und (19.9) bzw. (19.12) und (19.13) sind dann weniger gut erfüllt.

Beispiel 19.6

Welchen *p*H-Wert hat eine Lösung von 0,10 mol Natriumacetat pro Liter? Das Acetat-Ion ist eine schwache Base, die mit Wasser reagiert:

$$CH_3CO_2^- + H_2O \rightleftarrows CH_3CO_2H + OH^-$$

Aus dem pK_S-Wert der konjugierten Säure (Essigsäure) berechnen wir mit Hilfe von Gleichung (19.15) den pK_B-Wert (vgl. Beispiel 19.3, S. 293):

$$pK_B = 14 - pK_S = 14 - 4{,}74 = 9{,}26$$

Mit Gleichung (19.13) erhalten wir:

$$pOH \approx \tfrac{1}{2}\left(pK_B - \lg \frac{c_0}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}\right) = \tfrac{1}{2}(9{,}26 - \lg\ 0{,}10) = 5{,}13$$

$$pH = 14 - pOH \approx 8{,}87$$

Genauere Berechnungen (mehr als zwei signifikante Stellen bei den Konzentrationen) sind nicht sinnvoll, weil bei Lösungen von Ionen das Massenwirkungsgesetz selbst nicht exakt erfüllt ist. Wegen ihrer Ladungen beeinflussen sich die Ionen gegenseitig, und zwar umso stärker, je höher die Gesamtionenkonzentration in der Lösung ist (vgl. Abschnitt 14.12, S. 224). Bei der Herleitung des Massenwirkungsgesetzes wurden solche Wechselwirkungen nicht berücksichtigt. Die Anziehungskräfte zwischen entgegengesetzt geladenen Ionen wirken sich so aus, als wäre die Zahl der dissoziierten Moleküle in der Lösung geringer. Um das Massenwirkungsgesetz auch bei größeren Konzentrationen anwenden zu können, kann man die Konzentration $c(X)$ von jedem Stoff X jeweils mit einem Korrekturfaktor $f(X)$, dem **Aktivitätskoeffizienten**, multiplizieren:

$$a(X) = f(X) \cdot \frac{c(X)}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

Beim Rechnen mit Aktivitäten sind Säuredissoziations- und Basenkonstanten dimensionslose Zahlen.

Anstelle der Konzentration $c(X)$ wird dann jeweils die **Aktivität** $a(X)$ in das Massenwirkungsgesetz eingesetzt. Die Aktivitätskoeffizienten $f(X)$ haben in der Regel Zahlenwerte zwischen 0 und 1; sie sind umso kleiner, je größer die Gesamtkonzentration der Ionen in der Lösung ist (einschließlich an der Reaktion unbeteiligter Ionen) und je größer die Ionenladung der Teilchen X ist. Je verdünnter eine Lösung ist, umso näher liegen die Aktivitätskoeffizienten bei 1, umso besser ist das Massenwirkungsgesetz bei Verwendung von Konzentrationswerten erfüllt. Bei schwachen Elektrolyten kann das Massenwirkungsgesetz ohne Berücksichtigung von Aktivitätskoeffizienten bis zu Konzentrationen von 0,1 mol/L angewandt werden. Im Folgenden werden wir weiterhin mit Konzentrationen rechnen.

Die Konstanten K_S und K_B sind ein Maß für die Säure- bzw. Basenstärke. Je größer der Zahlenwert, desto stärker ist die Säure bzw. Base. Wegen der Beziehung (19.14) gilt: je größer K_S für eine Säure ist, desto kleiner muss K_B für die konjugierte Base sein. Die in Abschnitt 18.3 (S. 281) gemachte Feststellung, je stärker eine Säure, desto schwächer ihre konjugierte Base, kommt in Gleichung (19.14) quantitativ zum Ausdruck.

Tab. 19.3 Einige Säuredissoziationskonstanten und Basenkonstanten bei 25° C.

Säuren			K_S/(mol · L^{-1})	pK_S
Chlorige Säure	$HClO_2$	$\rightleftarrows H^+ + ClO_2^-$	$1{,}1 \cdot 10^{-2}$	2,0
Flusssäure	HF	$\rightleftarrows H^+ + F^-$	$6{,}7 \cdot 10^{-4}$	3,2
Salpetrige Säure	HNO_2	$\rightleftarrows H^+ + NO_2^-$	$5{,}6 \cdot 10^{-4}$	3,3
Ameisensäure	HCO_2H	$\rightleftarrows H^+ + HCO_2^-$	$1{,}8 \cdot 10^{-4}$	3,7
Cyansäure	HOCN	$\rightleftarrows H^+ + OCN^-$	$3{,}4 \cdot 10^{-4}$	3,5
Benzoesäure	$C_6H_5CO_2H$	$\rightleftarrows H^+ + C_6H_5CO_2^-$	$6{,}0 \cdot 10^{-5}$	4,2
Stickstoffwasserstoffsäure	HN_3	$\rightleftarrows H^+ + N_3^-$	$1{,}9 \cdot 10^{-5}$	4,7
Essigsäure	CH_3CO_2H	$\rightleftarrows H^+ + CH_3CO_2^-$	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$	4,7
Hypochlorige Säure	HOCl	$\rightleftarrows H^+ + OCl^-$	$3{,}2 \cdot 10^{-8}$	7,5
Hypobromige Säure	HOBr	$\rightleftarrows H^+ + OBr^-$	$2{,}8 \cdot 10^{-9}$	8,6
Blausäure	HCN	$\rightleftarrows H^+ + CN^-$	$6{,}1 \cdot 10^{-10}$	9,2
Basen			K_B/(mol · L^{-1})	pK_B
Methylamin	$H_3CNH_2 + H_2O$	$\rightleftarrows H_3CNH_3^+ + OH^-$	$4{,}6 \cdot 10^{-4}$	3,3
Dimethylamin	$(H_3C)_2NH + H_2O$	$\rightleftarrows (H_3C)_2NH_2^+ + OH^-$	$3{,}7 \cdot 10^{-4}$	3,5
Trimethylamin	$(H_3C)_3N + H_2O$	$\rightleftarrows (H_3C)_3NH^+ + OH^-$	$6{,}3 \cdot 10^{-5}$	4,2
Ammoniak	$NH_3 + H_2O$	$\rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$	4,7
Hydrazin	$N_2H_4 + H_2O$	$\rightleftarrows N_2H_5^+ + OH^-$	$1{,}3 \cdot 10^{-6}$	5,9
Pyridin	$C_5H_5N + H_2O$	$\rightleftarrows C_5H_5NH^+ + OH^-$	$1{,}7 \cdot 10^{-9}$	8,8
Anilin	$H_5C_6NH_2 + H_2O$	$\rightleftarrows H_5C_6NH_3^+ + OH^-$	$7{,}4 \cdot 10^{-10}$	9,1

In Tab. 19.3 sind einige schwache Säuren und Basen aufgeführt. Für schwache Säuren ist $pK_S > 3{,}5$, für starke Säuren ist $pK_S < -0{,}35$; dazwischen liegen die mittelstarken Säuren. Wegen des Zusammenhangs zwischen pK_S- und pK_B-Wert werden häufig nur pK_S- und keine pK_B-Werte tabelliert. Der pK_S-Wert einer schwachen oder mittelstarken Säure kann aus dem gemessenen *p*H-Wert einer Lösung bekannter Konzentrationen berechnet werden (vgl. Beispiel 19.5, S. 295).

19.3 Indikatoren

Indikatoren sind organische Farbstoffe, deren Farbe in Lösung vom *p*H-Wert abhängt. Methylorange ist zum Beispiel rot in einer Lösung bei *p*H < 3,1 und gelb bei *p*H > 4,5; im Bereich zwischen *p*H = 3,1 und *p*H = 4,5 zeigt die Lösung eine Mischfarbe zwischen rot und gelb. Es gibt zahlreiche andere Indikatoren, deren Farbe in unterschiedlichen *p*H-Bereichen umschlägt. In Tab. 19.4 sind einige aufgeführt. In Abschnitt 34.5 (S. 569f.) wird erläutert, worauf der Farbwechsel beruht.

Der *p*H-Wert einer Lösung kann auf elektrochemischem Weg mit einem *p*H-Meter gemessen werden (Abschnitt 22.9, S. 354). Schneller (aber weniger genau) kann man den *p*H-Wert mit Hilfe von Indikatoren ermitteln. Wenn in einer Probe einer Lösung Thymolblau gelb und in einer anderen Probe dersel-

Tab. 19.4 Einige Indikatoren.

Indikator	Farbe bei niedrigerem *p*H-Wert	*p*H-Umschlagbereich	Farbe bei höherem *p*H-Wert
Thymolblau	rot	1,2 – 2,8	gelb
Methylorange	rot	3,1 – 4,5	gelb
Bromkresolgrün	gelb	3,8 – 5,5	blau
Methylrot	rot	4,2 – 6,3	gelb
Lackmus	rot	5,0 – 8,0	blau
Bromthymolblau	gelb	6,0 – 7,6	blau
Thymolblau	gelb	8,0 – 9,6	blau
Phenolphthalein	farblos	8,3 – 10,0	rot
Alizaringelb	gelb	10,0 – 12,1	blauviolett

ben Lösung Methylorange rot ist, dann liegt der *p*H-Wert der Lösung zwischen 2,8 und 3,1. Mit einer genügend großen Sammlung von Indikatoren kann so der *p*H-Wert auf eine Stelle nach dem Komma bestimmt werden. Ein Universalindikator ist eine Mischung mehrerer Indikatoren, die je nach *p*H-Wert einen bestimmten Farbton hat; der Vergleich mit einer Farbskala zeigt den *p*H-Wert an.

Indikatoren sind schwache Säuren. Dank ihrer intensiven Farbe werden nur wenige Tropfen einer verdünnten Indikatorlösung benötigt; der Zusatz des Indikators zur Probenlösung beeinflusst deshalb deren *p*H-Wert nicht signifikant.

Ein undissoziiertes Indikator-Molekül HInd hat eine andere Farbe als seine konjugierte Base Ind^-. Das Lackmus-Molekül ist zum Beispiel rot, seine konjugierte Base ist blau. Nach dem Prinzip des kleinsten Zwangs drängt eine hohe H^+-Ionenkonzentration das Gleichgewicht nach links, man beobachtet die rote Farbe der Lackmus-Moleküle HInd. Zusatz einer Base verringert die H^+-Ionenkonzentration, das Gleichgewicht verlagert sich nach rechts, die blaue Farbe der Lackmus-Anionen Ind^- erscheint.

Die Dissoziationskonstante von Lackmus liegt bei 10^{-7}. Damit ergibt sich für *p*H = 5 eine hundertfach größere Konzentration für das rote HInd gegenüber dem blauen Ind^-; die Lösung erscheint rot. Bei *p*H = 8 ist die Ind^--Konzentration zehnmal größer als die HInd-Konzentration; weil die blaue Ind^--Farbe erheblich intensiver als die rote HInd-Farbe ist, reicht ein zehnfacher Überschuss an Ind^- gegenüber HInd um die Lösung blau erscheinen zu lassen. Bei *p*H = 7 ist $c(HInd) = c(Ind^-)$ und die Lösung zeigt eine Mischfarbe (Purpur).

Der *p*H-Bereich, in dem die Farbe eines Indikators umschlägt, liegt demnach immer beim pK_S-Wert der schwachen Säure HInd; Lackmus schlägt im Bereich um $pH = pK_S = 7$ um.

Indikatorgleichgewicht:
(die angegebenen Farben und Zahlen gelten für Lackmus):

$$\underset{\text{rot}}{HInd} \rightleftarrows H^+ + \underset{\text{blau}}{Ind^-}$$

$$\frac{c(H^+) \cdot c(Ind^-)}{c(HInd)} = K_S = 10^{-7}\ \text{mol/L}$$

$$\frac{c(Ind^-)}{c(HInd)} = \frac{10^{-7}\ \text{mol/L}}{c(H^+)}$$

bei $pH = 5$:

$$\begin{matrix}\text{blau} \\ \text{rot}\end{matrix} \rightarrow \frac{c(Ind^-)}{c(HInd)} = \frac{10^{-7}}{10^{-5}} = \frac{1}{100}$$

Die Lösung erscheint rot.

bei $pH = 8$:

$$\begin{matrix}\text{blau} \\ \text{rot}\end{matrix} \rightarrow \frac{c(Ind^-)}{c(HInd)} = \frac{10^{-7}}{10^{-8}} = 10$$

Die Lösung erscheint blau.

19.4 Pufferlösungen

Zuweilen benötigt man Lösungen, die einen definierten *p*H-Wert haben, der sich über längere Zeit konstant hält. Während es leicht ist, durch geeignete Wahl der Konzentration einer Säure oder Base eine Lösung mit dem gewünschten *p*H-Wert herzustellen, ist es schwierig, diesen *p*H-Wert konstant zu halten. An der Luft nimmt die Lösung Kohlendioxid (ein Säureanhydrid) auf und wird stärker sauer; wenn die Lösung in einem Glasgefäß aufbewahrt wird, können basische Verunreinigungen aus dem Glas ausgelaugt werden. **Pufferlösungen** zeigen diese Probleme nicht: sie halten den *p*H-Wert weitgehend konstant, auch wenn Säuren oder Basen in begrenzter Menge zugesetzt werden.

Eine Pufferlösung enthält eine relativ hohe Konzentration einer schwachen Säure *und* ihrer konjugierten Base. Nehmen wir als Beispiel eine Essigsäure-Acetat-Pufferlösung, die x mol/L Essigsäure und x mol/L Acetat (als Natriumacetat), also jeweils gleiche Stoffmengenanteile enthält:

$$CH_3CO_2H \rightleftarrows H^+ + CH_3CO_2^-$$

$$\frac{c(H^+) \cdot c(CH_3CO_2^-)}{c(CH_3CO_2H)} = c(H^+) \cdot \frac{x\,\text{mol/L}}{x\,\text{mol/L}}$$

$$= K_S = 1{,}8 \cdot 10^{-5}\,\text{mol/L}$$

$$pH = pK_S = -\lg(1{,}8 \cdot 10^{-5}) = 4{,}74$$

Für eine Lösung, die eine schwache Säure und ihre konjugierte Base im Stoffmengenverhältnis 1 : 1 enthält, gilt immer: $pH = pK_S$.

In unserem Beispiel sind in der Lösung die Konzentrationen von Essigsäure und Acetat erheblich größer als die der H^+-Ionen (etwa 50 000-mal mehr). Setzen wir der Lösung in begrenztem Maß H^+-Ionen zu, so werden sie mit dem großen Vorrat an Acetat-Ionen zu Essigsäure reagieren. Setzen wir eine begrenzte Menge an OH^--Ionen zu, so werden sie mit der vorhandenen Essigsäure reagieren. Die zugesetzten H^+- oder OH^--Ionen verschwinden somit, der pH-Wert hält sich weitgehend konstant.

Pufferlösungen halten bei Zusatz von Säuren oder Basen den pH-Wert nicht ganz exakt konstant, und sie vertragen nur den Zusatz einer begrenzten Säure- oder Basenmenge. Eine Pufferlösung, die x mol der schwachen Säure und x mol ihrer konjugierten Base enthält, hält den pH-Wert im Bereich $pH = pK_S \pm 0{,}1$ stabil, wenn maximal $0{,}115 \cdot x$ mol Säure oder Base zugesetzt werden. Bei Zusatz von $0{,}5\,x$ mol Säure oder Base ändert sich der pH-Wert um 0,5. Wie konstant der pH-Wert sich hält, illustriert das folgende Beispiel.

Für eine Lösung, die eine schwache Säure und ihre konjugierte Base im Stoffmengenverhältnis 1 : 1 enthält, gilt immer: $pH = pK_S$.

Beispiel 19.7 B

Eine Pufferlösung enthalte 1,00 mol/L Essigsäure und 1,00 mol/L Natriumacetat. Sie hat einen pH-Wert von $pH = pK_S = 4{,}742$. Welchen pH-Wert hat sie nach Zusatz von

a. 0,01 mol/L HCl
b. 0,1 mol/L HCl
c. 0,01 mol/L NaOH

	$CH_3CO_2H \rightleftarrows H^+ + CH_3CO_2^-$	
	$c(CH_3CO_2H)/(\text{mol} \cdot L^{-1})$	$c(CH_3CO_2^-)/(\text{mol} \cdot L^{-1})$
Pufferlösung	1,00	1,00
Nach Zusatz von x mol/L H^+:	$1{,}00 + x$	$1{,}00 - x$
Nach Zusatz von y mol/L OH^-:	$1{,}00 - y$	$1{,}00 + y$

$$\frac{c(H^+) \cdot c(CH_3CO_2^-)}{c(CH_3CO_2H)} = K_S$$

$$c(H^+) = K_S \cdot \frac{c(CH_3CO_2H)}{c(CH_3CO_2^-)}$$

$$pH = pK_S - \lg\frac{c(CH_3CO_2H)}{c(CH_3CO_2^-)}$$

zu a. Zusatz von $x = 0{,}01$ mol/L H^+:

$$pH = 4{,}742 - \lg\frac{1{,}01\,\text{mol/L}}{0{,}99\,\text{mol/L}} = 4{,}733$$

Der *p*H-Wert ändert sich um 0,009 Einheiten. Ein entsprechender Zusatz von H^+ zu reinem Wasser würde den *p*H-Wert von *p*H = 7,00 auf *p*H = 2,00 ändern.

zu b. Zusatz von x = 0,1 mol/L H^+:

$$pH = 4{,}742 - \lg\frac{1{,}1\ \text{mol/L}}{0{,}9\ \text{mol/L}} = 4{,}655$$

Der *p*H-Wert ändert sich um 0,087 Einheiten. Ein entsprechender Zusatz von H^+-Ionen zu Wasser würde den *p*H-Wert von 7,00 auf 1,00 senken.

zu c. Zusatz von y = 0,01 mol/L OH^-:

$$pH = 4{,}742 - \lg\frac{0{,}99\ \text{mol/L}}{1{,}01\ \text{mol/L}} = 4{,}751$$

Ein entsprechender Zusatz von OH^--Ionen zu Wasser würde den *p*H-Wert von 7,00 auf 12,00 erhöhen.

Pufferlösungen, deren *p*H-Wert im basischen Bereich liegt, werden nach dem gleichen Rezept hergestellt. Man verwendet ein konjugiertes Säure-Base-Paar, dessen Säure einen pK_S-Wert über 7 hat. Die Pufferlösung aus Ammoniak und Ammoniumchlorid ist ein Beispiel. Für Ammoniak ist pK_B = 4,74; damit ist für die konjugierte Säure (NH_4^+) $pK_S = 14 - pK_B = 9{,}26$. Eine Pufferlösung, die gleiche Stoffmengen NH_3 und NH_4Cl enthält, hat somit einen *p*H-Wert von 9,26.

Benötigt man eine Pufferlösung, deren *p*H-Wert vom pK_S-Wert der schwachen Säure etwas abweicht, so kann man die schwache Säure und ihre konjugierte Base in einem anderen Stoffmengenverhältnis als 1 : 1 einsetzen. Betrachten wir eine Pufferlösung, die aus einer Säure HA und ihrer konjugierten Base A^- hergestellt wird, dann gilt:

$$HA \rightleftarrows H^+ + A^-$$

$$\frac{c(H^+)\cdot c(A^-)}{c(HA)} = K_S$$

$$c(H^+) = K_S \cdot \frac{c(HA)}{c(A^-)}$$

$$pH = pK_S - \lg\frac{c(HA)}{c(A^-)} \qquad (19.16)$$

Definition

Henderson-Hasselbalch-Gleichung:

$$pH = pK_S - \lg\frac{c(HA)}{c(A^-)} \qquad (19.16)$$

Gleichung (19.16) wird die **Henderson-Hasselbalch-Gleichung** genannt. Damit die Pufferlösung wirksam ist, sollte das eingesetzte Stoffmengenverhältnis $c(HA)/c(A^-)$ im Bereich zwischen 1/10 und 10/1 liegen. Der *p*H-Wert weicht dann maximal eine Einheit vom pK_S-Wert der schwachen Säure HA ab (Beispiel 19.8 und 19.9). Die im Beispiel 19.7 durchgeführten Rechnungen sind ebenfalls Anwendungen der Henderson-Hasselbalch-Gleichung.

Beispiel 19.8

Aus Cyansäure (HOCN) und Kaliumcyanat (KOCN) soll eine Pufferlösung mit *p*H = 3,30 hergestellt werden. Welches Stoffmengenverhältnis wird benötigt? pK_S(HOCN) = 3,46. Nach Gleichung (19.16) gilt:

$$pH = pK_S - \lg\frac{c(HOCN)}{c(NCO^-)}$$

$$\lg\frac{c(HOCN)}{c(NCO^-)} = pK_S - pH = 3{,}46 - 3{,}30 = 0{,}16$$

$$\frac{c(HOCN)}{c(NCO^-)} = 1{,}45$$

Beispiel 19.9

Welchen *p*H-Wert hat eine Lösung, die aus 100 mL Salzsäure mit $c(HCl) = 0{,}15$ mol/L und 200 mL einer Lösung von Anilin ($H_5C_6NH_2$) mit $c(\text{Anilin}) = 0{,}20$ mol/L hergestellt wurde? $pK_B(H_5C_6NH_2) = 9{,}13$

Eingesetzte Stoffmengen:

$$n(HCl) = c(HCl) \cdot V(HCl) = 0{,}15\ \text{mol/L} \cdot 0{,}100\ \text{L} = 0{,}015\ \text{mol}$$

$$n(H_5C_6NH_2) = c(H_5C_6NH_2) \cdot V(H_5C_6NH_2) = 0{,}20\ \text{mol/L} \cdot 0{,}200\ \text{L} = 0{,}040\ \text{mol}$$

Ein Mol Anilin reagiert mit einem Mol H^+:

$$H_5C_6NH_2 + H^+ \rightarrow H_5C_6NH_3^+$$

Stoffmengen vor der Reaktion:

$$n(H_5C_6NH_2) = 0{,}040\ \text{mol} \qquad n(H^+) = 0{,}015\ \text{mol}$$

Stoffmengen nach der Reaktion:

$$n(H_5C_6NH_2) = 0{,}025\ \text{mol} \qquad n(H_5C_6NH_3^+) = 0{,}015\ \text{mol}$$

In den 300 mL der Lösung sind die Konzentrationen:

$$c(H_5C_6NH_2) = n(H_5C_6NH_2)/V = 0{,}025\ \text{mol}/0{,}3\ \text{L} = 0{,}083\ \text{mol/L}$$

$$c(H_5C_6NH_3^+) = 0{,}015\ \text{mol}/0{,}3\ \text{L} = 0{,}050\ \text{mol/L}$$

$$pK_S(H_5C_6NH_3^+) = 14 - pK_B(H_5C_6NH_2) = 14 - 9{,}13 = 4{,}87$$

Nach Gleichung (19.16) ist:

$$pH = pK_S - \lg\frac{c(H_5C_6NH_3^+)}{c(H_5C_6NH_2)} = 4{,}87 - \lg\frac{0{,}050\ \text{mol/L}}{0{,}083\ \text{mol/L}} = 5{,}09$$

Pufferlösungen spielen eine wichtige Rolle bei vielen technischen Prozessen, zum Beispiel beim Galvanisieren, Gerben von Leder, bei der Herstellung von photographischem Material oder von Farbstoffen. In der analytischen Chemie müssen oft genaue *p*H-Bedingungen eingehalten werden. Für Lebewesen sind Puffersysteme essentiell. Viele biochemische und enzymatische Vorgänge laufen nur bei bestimmten *p*H-Werten ab. Die Organismen haben daher leistungsfähige Puffersysteme. Beispielsweise wird menschliches Blut durch ein Puffersystem aus Hydrogencarbonat, Phosphat und Proteinen auf einem *p*H-Wert von 7,4 gehalten.

19.5 Mehrprotonige Säuren

Mehrprotonige Säuren enthalten mehr als ein dissoziierbares Wasserstoff-Atom pro Molekül. Beispiele sind Schwefelsäure (H_2SO_4), Oxalsäure ($H_2C_2O_4$), Phosphorsäure (H_3PO_4) und Arsensäure (H_3AsO_4). Mehrprotonige Säuren dissoziieren schrittweise, und jeder Schritt hat seine eigene Dissoziationskonstante (mit K_{S1}, K_{S2} usw. bezeichnet).

Wie nebenstehend formuliert, dissoziiert Phosphorsäure in drei Schritten. Die Abfolge der Zahlenwerte wie bei der Phosphorsäure ist typisch für alle mehrprotonigen Säuren:

$$K_{S1} > K_{S2} > K_{S3}$$

Darin kommt zum Ausdruck, wie leicht die Protonen abgespalten werden können. Das erste Proton wird am leichtesten abgegeben. Die Abtrennung des zweiten Protons von dem negativ geladenen $H_2PO_4^-$-Ion geht weniger leicht, und noch schwieriger ist die Abtrennung des dritten Protons vom doppelt negativ geladenen HPO_4^{2-}-Ion.

Phosphorsäure:

$$H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^-$$

$$\frac{c(H^+) \cdot c(H_2PO_4^-)}{c(H_3PO_4)} = K_{S1} = 7{,}5 \cdot 10^{-3}\ \text{mol/L}$$

$$H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-}$$

$$\frac{c(H^+) \cdot c(HPO_4^{2-})}{c(H_2PO_4^-)} = K_{S2} = 6{,}2 \cdot 10^{-8}\ \text{mol/L}$$

$$HPO_4^{2-} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{3-}$$

$$\frac{c(H^+) \cdot c(PO_4^{3-})}{c(HPO_4^{2-})} = K_{S3} = 4{,}8 \cdot 10^{-13}\ \text{mol/L}$$

Beispiel 19.10

Wie groß sind die Konzentrationen $c(H^+)$, $c(H_2PO_4^-)$, $c(HPO_4^{2-})$, $c(PO_4^{3-})$ und $c(H_3PO_4)$ in einer Lösung mit 0,10 mol/L Gesamtkonzentration?

Die H^+-Ionen stammen in erster Linie vom ersten Dissoziationsschritt. Der Anteil der H^+-Ionen aus den anderen Dissoziationsschritten und der aus der Eigendissoziation des Wassers ist dagegen vernachlässigbar. Außerdem wird die Konzentration der $H_2PO_4^-$-Ionen, die beim ersten Schritt entsteht, kaum nennenswert durch den zweiten Schritt vermindert. Man kann somit ansetzen:

$$\begin{array}{lccc} H_3PO_4 & \rightleftarrows & H^+ & + & H_2PO_4^- \\ 0{,}10 - x & & x & & x \text{ mol/L} \end{array}$$

Analog zur Rechnung der Gleichungen (19.5) – (19.7) (S. 293) erhalten wir:

$$c(H^+) = c(H_2PO_4^-) = -\tfrac{1}{2}K_{S1} + \sqrt{\tfrac{1}{4}K_{S1}^2 + K_{S1} \cdot c_0}$$

$$= -\tfrac{1}{2} \cdot 7{,}5 \cdot 10^{-3} + \sqrt{\tfrac{1}{4} \cdot 7{,}5^2 \cdot 10^{-6} + 7{,}5 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}1}\ \text{mol/L}$$

$$= 2{,}4 \cdot 10^{-2}\ \text{mol/L}$$

$$c(H_3PO_4) = 0{,}1\ \text{mol/L} - c(H^+) = 7{,}6 \cdot 10^{-2}\ \text{mol/L}$$

Damit sind die Werte zur Berechnung des zweiten Dissoziationsschritts gegeben:

$$H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-} \qquad \frac{c(H^+) \cdot c(HPO_4^{2-})}{c(H_2PO_4^-)} = K_{S2}$$

$$c(HPO_4^{2-}) = K_{S2} \cdot \frac{c(H_2PO_4^-)}{c(H^+)} = K_{S2} = 6{,}2 \cdot 10^{-8}\ \text{mol/L}$$

Jede Lösung von *reiner* Phosphorsäure hat eine HPO_4^{2-}-Konzentration, die dem K_{S2}-Wert entspricht. Für den dritten Dissoziationsschritt gilt:

$$HPO_4^{2-} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{3-} \qquad \frac{c(H^+) \cdot c(PO_4^{3-})}{c(HPO_4^{2-})} = K_{S3}$$

$$c(PO_4^{3-}) = K_{S3}\frac{c(HPO_4^{2-})}{c(H^+)} = 4{,}8 \cdot 10^{-13} \cdot \frac{6{,}2 \cdot 10^{-8}}{2{,}4 \cdot 10^{-2}}\ \text{mol/L}$$

$$= 1{,}2 \cdot 10^{-18}\ \text{mol/L}$$

Schwefelsäure:

$H_2SO_4 \rightleftarrows H^+ + HSO_4^-$ (vollständig dissoziiert)

$HSO_4^- \rightleftarrows H^+ + SO_4^{2-}$

$$\frac{c(H^+) \cdot c(SO_4^{2-})}{c(HSO_4^-)} = K_{S2} = 1{,}0 \cdot 10^{-2}\ \text{mol/L}$$

Man kennt keine mehrprotonige Säure, von der in wässriger Lösung alle Protonen vollständig dissoziiert sind. Bei Schwefelsäure verläuft der erste Dissoziationsschritt vollständig, der zweite nicht.

Wässrige Lösungen von Kohlendioxid reagieren sauer. Kohlendioxid reagiert mit Wasser zu Kohlensäure (H_2CO_3). Diese ist jedoch instabil; fast das gesamte Kohlendioxid in der Lösung liegt in Form von CO_2-Molekülen vor. Wir formulieren den ersten Dissoziationsschritt deshalb wie folgt:

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-$$

$$\frac{c(H^+) \cdot c(HCO_3^-)}{c(CO_2)} = K_{S1} = 4{,}5 \cdot 10^{-7}\ \text{mol/L}$$

$$HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{2-}$$

$$\frac{c(H^+) \cdot c(CO_3^{2-})}{c(HCO_3^-)} = K_{S2} = 4{,}7 \cdot 10^{-11}\ \text{mol/L}$$

Das Gleiche gilt für Lösungen von Schwefeldioxid in Wasser. Die Lösungen reagieren sauer, aber schweflige Säure (H_2SO_3) ist instabil und nicht isolierbar. Das Gleichgewicht wird deshalb analog wie beim Kohlendioxid formuliert. Einige Dissoziationskonstanten für mehrprotonige Säuren sind in Tab. 19.5 aufgeführt.

Das Produkt der Dissoziationskonstanten für die beiden Schritte der Dissoziation von Schwefelwasserstoff (H_2S) ist:

$$\frac{c(H^+) \cdot c(HS^-)}{c(H_2S)} \cdot \frac{c(H^+) \cdot c(S^{2-})}{c(HS^-)} = K_{S1} \cdot K_{S2}$$

$$= \frac{c^2(H^+) \cdot c(S^{2-})}{c(H_2S)} \approx 8{,}9 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-19}\ \text{mol}^2/\text{L}^2 \qquad (19.17)$$

Dieser Ausdruck entspricht der Bruttoreaktion:

$$H_2S \rightleftarrows 2\,H^+ + S^{2-}$$

Das bedeutet jedoch nicht, dass ein H_2S-Molekül gleichzeitig beide Protonen abgibt und dass doppelt so viel H^+-Ionen wie Sulfid-Ionen in der Lösung vorhanden sind. Die Konzentration der H^+-Ionen ist erheblich größer, weil die Mehrzahl der H_2S-Moleküle nur bis zur Stufe des HS^- dissoziiert und nur ein kleiner Teil davon weiterdissoziiert. Der Wert für $K_{S2}(H_2S)$ ist nur sehr ungenau bekannt; er liegt zwischen 10^{-13} und 10^{-19} mol/L.

Tab. 19.5 Dissoziationskonstanten für einige mehrprotonige Säuren in wässriger Lösung in mol/L.

Schwefelwasserstoff	$H_2S \rightleftarrows H^+ + HS^-$	$K_{S1} = 8{,}9 \cdot 10^{-8}$
	$HS^- \rightleftarrows H^+ + S^{2-}$	$K_{S2} \approx 10^{-19}$ unsicher
Schweflige Säure	$SO_2 + H_2O \rightleftarrows H^+ + HSO_3^-$	$K_{S1} = 1{,}4 \cdot 10^{-2}$
	$HSO_3^- \rightleftarrows H^+ + SO_3^{2-}$	$K_{S2} = 6{,}3 \cdot 10^{-8}$
Schwefelsäure	$H_2SO_4 \rightleftarrows H^+ + HSO_4^-$	vollständig dissoziiert
	$HSO_4^- \rightleftarrows H^+ + SO_4^{2-}$	$K_{S2} = 1{,}0 \cdot 10^{-2}$
Phosphorige Säure (zweiprotonig)	$H_3PO_3 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_3^-$	$K_{S1} = 5{,}0 \cdot 10^{-2}$
	$H_2PO_3^- \rightleftarrows H^+ + HPO_3^{2-}$	$K_{S2} = 2 \cdot 10^{-7}$
Phosphorsäure	$H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^-$	$K_{S1} = 7{,}5 \cdot 10^{-3}$
	$H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-}$	$K_{S2} = 6{,}2 \cdot 10^{-8}$
	$HPO_4^{2-} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{3-}$	$K_{S3} = 4{,}8 \cdot 10^{-13}$
Arsensäure	$H_3AsO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2AsO_4^-$	$K_{S1} = 6{,}0 \cdot 10^{-3}$
	$H_2AsO_4^- \rightleftarrows H^+ + HAsO_4^{2-}$	$K_{S2} = 1{,}0 \cdot 10^{-7}$
	$HAsO_4^{2-} \rightleftarrows H^+ + AsO_4^{3-}$	$K_{S3} = 3 \cdot 10^{-13}$
Kohlensäure	$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-$	$K_{S1} = 4{,}5 \cdot 10^{-7}$
	$HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{2-}$	$K_{S2} = 4{,}7 \cdot 10^{-11}$
Oxalsäure	$H_2C_2O_4 \rightleftarrows H^+ + HC_2O_4^-$	$K_{S1} = 5{,}9 \cdot 10^{-2}$
	$HC_2O_4^- \rightleftarrows H^+ + C_2O_4^{2-}$	$K_{S2} = 1{,}5 \cdot 10^{-4}$

Beispiel 19.11

Wie groß sind die Konzentrationen $c(H^+)$, $c(H_2S)$, $c(HS^-)$ und $c(S^{2-})$ in einer Lösung von $c(H_2S) = 0{,}1$ mol/L?

Da $K_{S1} = 8{,}9 \cdot 10^{-8}$ ist, wird die Menge H_2S kaum nennenswert durch die Dissoziation vermindert. Der zweite Dissoziationsschritt trägt nicht signifikant zur H^+-Ionenkonzentration bei. Man kann somit ansetzen:

$$H_2S \rightleftarrows H^+ + HS^-$$

$$c(H_2S) = c_0(H_2S) = 0{,}1 \text{ mol/L} \qquad c(H^+) = c(HS^-)$$

Wir können Gleichung (19.8) (S. 294) anwenden:

$$c(H^+) = c(HS^-) = \sqrt{K_{S1} \cdot c_0(H_2S)} = \sqrt{8{,}9 \cdot 10^{-8} \cdot 0{,}1}\ \text{mol/L}$$

$$= 9{,}4 \cdot 10^{-5}\ \text{mol/L}$$

Für den zweiten Dissoziationsschritt gilt:

$$HS^- \rightleftarrows H^+ + S^{2-} \qquad \frac{c(H^+) \cdot c(S^{2-})}{c(HS^-)} = K_{S2}$$

$$c(S^{2-}) = K_{S2} \cdot \frac{c(HS^-)}{c(H^+)} = K_{S2} \approx 10^{-19}\ \text{mol/L}$$

In jeder H_2S-Lösung, die keine Ionen eines anderen Elektrolyten enthält, ist $c(S^{2-}) = K_{S2}$.

19.6 Salze schwacher Säuren und Basen

Wässrige Lösungen von Salzen wie Natriumchlorid oder Kaliumnitrat sind neutral. Lösungen von Salzen wie Natriumacetat, Natriumnitrit ($NaNO_2$), Ammoniumchlorid oder Aluminiumsulfat reagieren jedoch basisch oder sauer. Allgemein kann man feststellen:

- Anionen, die sich von schwachen Säuren ableiten (zum Beispiel $CH_3CO_2^-$ oder NO_2^-) verhalten sich in Lösung basisch.
- Kationen, die sich von schwachen Basen ableiten (zum Beispiel NH_4^+ oder Al^{3+}) verhalten sich in Lösung sauer.

Die Ursache hierfür kennen wir aus Abschnitt 19.2 (S. 296). Je schwächer eine Säure ist, desto stärker ist ihre konjugierte Base; diese ist identisch mit dem Anion in Salzen, die sich von der Säure ableiten. Die konjugierte Base der Essigsäure, das Acetat-Ion, ist basisch genug, um mit Wasser unter Bildung von OH^--Ionen zu reagieren (vgl. Beispiel 19.6, S. 296). Diese Reaktion mit Wasser wird im älteren Schrifttum *Hydrolyse* genannt (siehe dazu nebenstehende Bemerkung). Entsprechendes gilt für Kationen, die sich von schwachen Basen ableiten. Das NH_4^+-Ion ist die konjugierte Säure der schwachen Base NH_3. Lösungen von Ammonium-Salzen reagieren sauer.

Hydrolyse (heutige Definition)
ist die Spaltung einer (polaren) kovalenten Bindung durch H_2O. Dabei wird ein H-Atom und eine OH-Gruppe übertragen:

$$X{-}Z + H_2O \rightarrow X{-}H + Z{-}OH$$

Beispiel 19.12

Welchen *p*H-Wert hat eine Lösung von Ammoniumchlorid mit $c(NH_4Cl) = 0{,}30$ mol/L?

$$NH_4^+ \rightleftarrows H^+ + NH_3$$

$$pK_S(NH_4^+) = 14 - pK_B(NH_3) = 14 - 4{,}7 = 9{,}3$$

Nach Gleichung (19.9) (S. 294) ist

$$pH = \tfrac{1}{2}(9{,}3 - \lg 0{,}30) = 4{,}9$$

Die Anionen starker Säuren, zum Beispiel Cl^- (konjugierte Base von HCl), sind so schwach basisch, dass sie nicht mit Wasser reagieren; anders gesagt, H_2O ist eine stärkere Base als Cl^-. Solche Ionen beeinflussen den *p*H-Wert nicht. Entsprechend sind die Kationen starker Basen zu schwach sauer, d. h. schwächer sauer als Wasser, und ohne Wirkung auf den *p*H-Wert; zu ihnen zählen die Ionen Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Ca^{2+}, Sr^{2+} und Ba^{2+}. Nur solche Ionen, die durch Reaktion mit Wasser einen schwachen Elektrolyten bilden können, wirken sich auf den *p*H-Wert aus.

Die Anionen von mehrprotonigen Säuren reagieren in mehreren Schritten mit Wasser, zum Beispiel:

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^- \qquad K_{B1} = K_W/K_{S2} = 2{,}1 \cdot 10^{-4}\ \text{mol/L}$$

$$HCO_3^- \rightleftarrows CO_2(aq) + OH^- \qquad K_{B2} = K_W/K_{S1} = 2{,}2 \cdot 10^{-8}\ \text{mol/L}$$

Die konjugierte Säure zum CO_3^{2-}-Ion ist das HCO_3^--Ion; die Basenkonstante K_{B1} ergibt sich deshalb aus der Säuredissoziationskonstante des HCO_3^--Ions, d. h. aus K_{S2} der Kohlensäure. Da $K_{B1} \gg K_{B2}$, kann der Anteil der OH^--Ionen aus dem zweiten Reaktionsschritt gegenüber dem Anteil aus dem ersten Schritt vernachlässigt werden.

Beispiel 19.13

Welchen *p*H-Wert hat eine Lösung von 0,10 mol Na_2CO_3 pro Liter?

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-$$

Der K_S-Wert der korrespondierenden Säure HCO_3^- ist $4{,}7 \cdot 11^{-11}$ mol/L (Tab. 19.5, S. 303).

$$K_B = K_W/K_S = 10^{-14}/4{,}7 \cdot 10^{-11}\ \text{mol/L} = 2{,}1 \cdot 10^{-4}\ \text{mol/L} \qquad pK_B = 3{,}7$$

Gemäß Gleichung (19.13) (S. 295) ergibt sich:

$$pOH = \frac{1}{2}(3{,}7 - \lg 0{,}1) = 2{,}35$$

$$pH = 14 - pOH = 11{,}7$$

Viele in Wasser gelöste Metall-Kationen verhalten sich sauer. Als Säure wirkt das hydratisierte Metall-Ion; die an das Metall-Ion koordinierten Wasser-Moleküle können Protonen abspalten, zum Beispiel:

$$[Fe(OH_2)_6]^{3+} \rightleftarrows [Fe(OH)(OH_2)_5]^{2+} + H^+$$

Meistens sind noch zahlreiche weitere Reaktionsschritte beteiligt, mit weiteren Ionen, die am Gleichgewicht beteiligt sind, zum Beispiel $[Fe(OH)_2(OH_2)_4]^+$ oder $[Fe_2(OH)_2(OH_2)_8]^{4+}$. Dadurch wird die mathematische Behandlung erschwert; außerdem sind die einzelnen Gleichgewichtsreaktionen oder ihre Gleichgewichtskonstanten häufig nicht bekannt.

Im Kasten in der Randspalte sind allgemeine Regeln angegeben, die eine Voraussage darüber ermöglichen, ob eine Salz-Lösung sauer oder basisch reagiert. Danach hat die Lösung von Ammoniumacetat ($NH_4CH_3CO_2$) *p*H = 7, weil die Säure im System (NH_4^+ als konjugierte Säure der schwachen Base NH_3) und die Base ($CH_3CO_2^-$ als konjugierte Base der schwachen Säure CH_3CO_2H) gleich stark sind ($pK_S(NH_4^+) = 9{,}3$; $pK_B(CH_3CO_2^-) = 9{,}3$).

Eine Lösung von Ammoniumcyanid (NH_4CN) ist basisch; das CN^--Ion ist stärker basisch als das NH_4^+-Ion sauer ist. Anders gesagt: NH_4CN ist das Salz aus NH_3 und HCN, und NH_3 ist stärker basisch ($K_B = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$) als HCN sauer ist ($K_S = 4{,}0 \cdot 10^{-10}$).

Regeln zur generellen Voraussage über den sauren oder basischen Charakter von Salz-Lösungen

1. **Salze von starken Basen mit starken Säuren** beeinflussen den *p*H-Wert nicht; die Lösung hat *p*H = 7.
   Beispiele:
   NaCl, KNO_3, $Ba(ClO_3)_2$
2. **Salze von starken Basen mit schwachen Säuren** ergeben basische Lösungen, *p*H > 7.
   Beispiele:
   KNO_2, $Ca(CH_3CO_2)_2$, NaCN
3. **Salze von schwachen Basen mit starken Säuren** ergeben saure Lösungen, *p*H < 7.
   Beispiele:
   NH_4NO_3, $FeBr_2$, $AlCl_3$
4. **Salze von schwachen Basen mit schwachen Säuren** wie zum Beispiel Ammoniumacetat, NH_4CN, $Cu(NO_2)_2$ können saure oder basische Lösungen ergeben. Der *p*H-Wert hängt davon ab, ob der saure Charakter des Kations oder der basische Charakter des Anions überwiegt.

Hydrogensalze, wie zum Beispiel

$NaHS \quad NaH_2PO_4 \quad Na_2HPO_4 \quad NaHCO_3$

können sowohl als Säuren wie als Basen reagieren. Hier hängt der *p*H-Wert davon ab, ob der K_S-Wert für die Säuredissoziation oder der K_B-Wert für die Reaktion als Base größer ist. Siehe Beispiele NaH_2PO_4 und Na_2HPO_4 in der Randspalte.

Lösung von NaH_2PO_4:

$H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-} \qquad K_{S2} = 6{,}2 \cdot 10^{-8}$

$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftarrows H_3PO_4 + OH^-$

$K_{B3} = 10^{-14}/K_{S1} = 1{,}3 \cdot 10^{-12}$

Da $K_{S2} > K_{B3}$ werden mehr H^+-Ionen gebildet, die Lösung ist sauer.

Lösung von Na_2HPO_4:

$HPO_4^{2-} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{3-} \qquad K_{S3} = 4{,}8 \cdot 10^{-13}$

$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftarrows H_2PO_4^- + OH^-$

$K_{B2} = 10^{-14}/K_{S2} = 1{,}6 \cdot 10^{-7}$

$K_{S3} < K_{B2}$, die OH^--Ionen überwiegen, *p*H > 7.

19.7 Säure-Base-Titrationen

19.7.1 Titration einer starken Säure mit einer starken Base

Betrachten wir die Titration einer Probe von 50,0 mL Salzsäure, zu der aus einer Bürette allmählich Natronlauge zugegeben wird. Die Konzentrationen seien

$c(HCl) = 0{,}100 \text{ mol/L} = 0{,}100 \text{ mmol/mL}$
$c(NaOH) = 0{,}100 \text{ mol/L} = 0{,}100 \text{ mmol/mL}$

Vor Zugabe der Natronlauge haben wir in der Salzsäure $c(H^+) = 0{,}100$ mol/L und somit *p*H = 1. In 50,0 mL der Salzsäure ist eine Stoffmenge von H^+-Ionen $n(H^+) = c(H^+) \cdot V = 0{,}100 \cdot 50{,}0 = 5{,}00$ mmol enthalten. Bei Zugabe einer bestimmten Menge Natronlauge wird ein entsprechender Teil der H^+-Ionen durch die zugegebenen OH^--Ionen neutralisiert, es verbleibt eine kleinere Menge H^+-Ionen in einem vergrößerten Gesamtvolumen der Lösung; der *p*H-

Tab. 19.6 Stoffmengen und H^+-Ionenkonzentration bei der Titration von 50,0 mL Salzsäure, $c(HCl) = 0{,}100$ mol/L, mit Natronlauge, $c(OH^-) = 0{,}100$ mol/L.

zugegebene Menge NaOH		verbliebene Menge H^+-Ionen	überschüssige Menge OH^--Ionen	Lösungsvolumen V	$c(H^+) = n(H^+)/V$	*p*H
/mL	$n(OH^-)$ /mmol	$n(H^+)$ /mmol	$n(OH^-)$ /mmol	/mL	/(mmol · mL^{-1})	
0,0	0,00	5,00	–	50,0	$1{,}00 \cdot 10^{-1}$	1,00
10,0	1,00	4,00	–	60,0	$6{,}67 \cdot 10^{-2}$	1,18
20,0	2,00	3,00	–	70,0	$4{,}29 \cdot 10^{-2}$	1,37
30,0	3,00	2,00	–	80,0	$2{,}50 \cdot 10^{-2}$	1,60
40,0	4,00	1,00	–	90,0	$1{,}11 \cdot 10^{-2}$	1,95
49,0	4,90	0,10	–	99,0	$1{,}01 \cdot 10^{-3}$	3,00
49,9	4,99	0,01	–	99,9	$1{,}00 \cdot 10^{-4}$	4,00
50,0	5,00	$1{,}00 \cdot 10^{-5}$*	$1{,}00 \cdot 10^{-5}$*	100,0	$1{,}00 \cdot 10^{-7}$	7,00
50,1	5,01	–	0,01	100,1	$1{,}00 \cdot 10^{-10}$	10,00
51,0	5,10	–	0,10	101,0	$1{,}01 \cdot 10^{-11}$	11,00
60,0	6,00	–	1,00	110,0	$1{,}10 \cdot 10^{-12}$	11,96
70,0	7,00	–	2,00	120,0	$6{,}00 \cdot 10^{-13}$	12,22
80,0	8,00	–	3,00	130,0	$4{,}33 \cdot 10^{-13}$	12,36
90,0	9,00	–	4,00	140,0	$3{,}50 \cdot 10^{-13}$	12,46
100,0	10,00	–	5,00	150,0	$3{,}00 \cdot 10^{-13}$	12,52

* aus der Eigendissoziation des Wassers

Wert nimmt zu. Dies erfolgt so lange, bis der Äquivalenzpunkt erreicht ist. Beim **Äquivalenzpunkt** enthält die Lösung Na^+- und Cl^--Ionen in gleicher Menge, d. h. es ist eine Kochsalzlösung; vorhandene H^+-Ionen stammen von der Eigendissoziation des Wassers: *p*H = 7. Bei Zugabe weiterer Natronlauge erhält die Lösung überschüssige OH^--Ionen, die Lösung wird basisch. Die jeweiligen Stoffmengen sind in Tab. 19.6 aufgeführt.

Mit den Werten aus Tab. 19.6 erhält man den in Abb. 19.1 gezeigten Graphen. Im Bereich um den Äquivalenzpunkt zeigt die Kurve einen steilen Anstieg des *p*H-Werts. Die ersten 49,9 mL Natronlauge bringen einen *p*H-Anstieg um drei Einheiten, die nächsten 0,2 mL jedoch von sechs Einheiten.

Zur Bestimmung des Äquivalenzpunktes kann man den *p*H-Wert während der Titration mit einem *p*H-Meter messen und die Titrationskurve aufzeichnen; der Wendepunkt der Kurve entspricht dem Äquivalenzpunkt. Einfacher ist es, der Lösung einige Tropfen Indikator-Lösung zuzusetzen. Für drei Indikatoren sind die Umschlagbereiche in Abb. 19.1 eingetragen. Jeder von ihnen ist zur Anzeige des Äquivalenzpunktes geeignet, denn jeder schlägt im Bereich des steilen Kurvenverlaufs um: beim Erreichen des Äquivalenzpunktes genügt ein Tropfen der Natronlauge um den Farbumschlag zu bewirken.

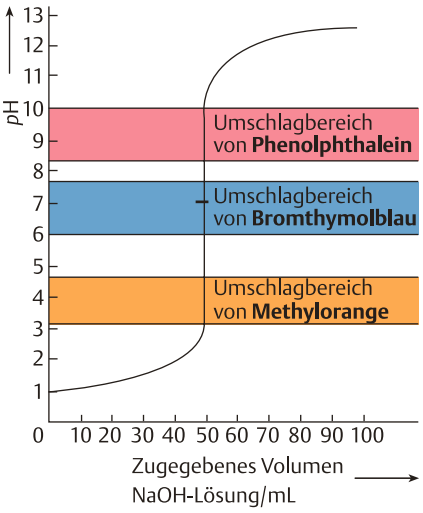


Abb. 19.1 Titrationskurve für die Titration von 50,0 mL HCl (0,100 mol/L) mit NaOH (0,100 mol/L).

19.7.2 Titration einer schwachen Säure mit einer starken Base

Wir betrachten jetzt die Titration einer Probe von 50,0 mL Essigsäure mit Natronlauge. Beide Lösungen mögen wieder die gleichen Konzentrationen von 0,100 mol/L haben.

Vor der Zugabe der Natronlauge haben wir reine Essigsäure mit $c_0(CH_3CO_2H)$ = 0,100 mol/L. Gemäß Gleichung (19.9) (S. 294) und Tab. 19.7 hat die Lösung einen *p*H-Wert von 2,87. Durch Zugabe der Natronlauge werden die Essigsäure-Moleküle in Acetat-Ionen überführt. Solange noch nicht alle Essigsäure verbraucht ist, sind Essigsäure-Moleküle und Acetat-Ionen in der Lösung vorhanden. Es handelt sich um eine Pufferlösung, deren *p*H-Wert wir mit Gleichung (19.16) (S. 300) berechnen können. Haben wir 10,0 mL Natronlauge zugegeben, so ist ein Fünftel der ursprünglichen Essigsäure in Acetat umgewandelt worden, vier Fünftel sind noch vorhanden. Das Konzentrationsverhältnis $c(CH_3CO_2H)/c(CH_3CO_2^-)$ ist 4:1.

Damit ist

$$pH = pK_S - \lg\frac{c(CH_3CO_2H)}{c(CH_3CO_2^-)} = 4{,}74 - \lg\frac{4}{1} = 4{,}14$$

Beim Erreichen des Äquivalenzpunktes ist die gesamte Essigsäure exakt neutralisiert, es liegt eine reine Natriumacetat-Lösung vor, d. h. die Lösung einer reinen schwachen Base. In ihr sind 5,00 mmol Acetat-Ionen in 100 mL Lösung enthalten:

$$c(CH_3CO_2^-) = \frac{5{,}00\ \text{mmol}}{100\ \text{mL}} = 0{,}0500\ \text{mmol/mL}$$

Über Gleichung (19.13) (S. 295) berechnen wir den *p*H-Wert:

$$pOH = \tfrac{1}{2}(9{,}26 - \lg\ 0{,}0500) = 5{,}28$$
$$pH = 14 - pOH = 8{,}72$$

Im Äquivalenzpunkt ist die Lösung dementsprechend nicht neutral. Zugabe von weiterer Natronlauge bringt eine entsprechende Erhöhung der OH^--Ionenkonzentration, die nun den *p*H-Wert bestimmt; die Berechnung erfolgt wie bei der Titration von Salzsäure mit Natronlauge.

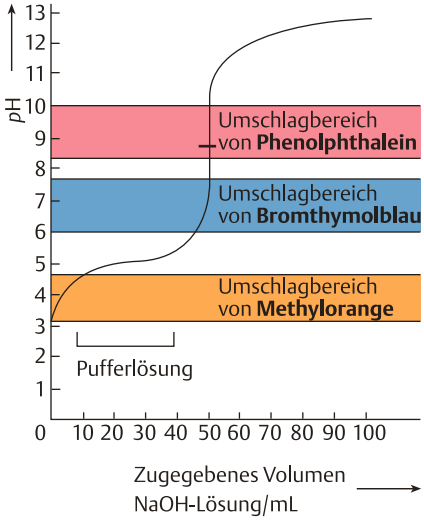


Abb. 19.2 Titrationskurve für die Titration von 50,0 mL Essigsäure (0,100 mol/L) mit Natronlauge (0,100 mol/L).

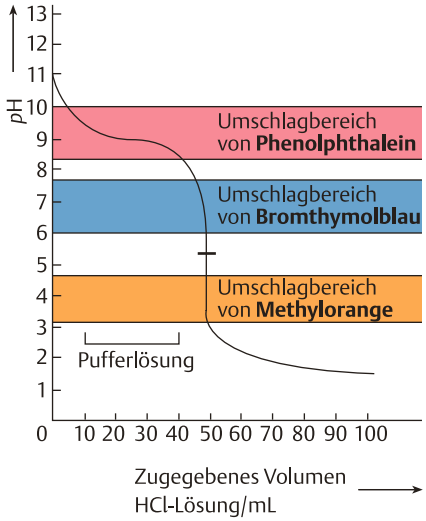


Abb. 19.3 Titrationskurve für die Titration von 50,0 mL Ammoniak-Lösung (0,100 mol/L) mit Salzsäure (0,100 mol/L).

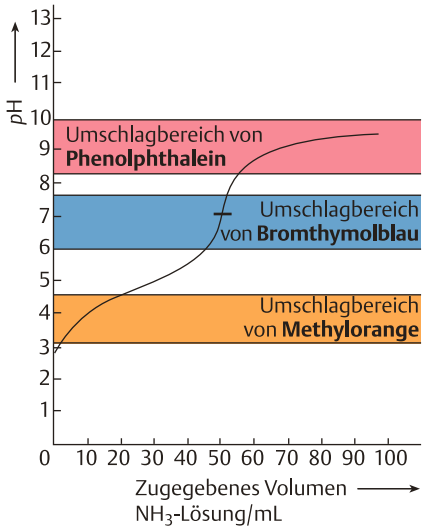


Abb. 19.4 Titrationskurve für die Titration von 50,0 mL Essigsäure (0,100 mol/L) mit Ammoniak-Lösung (0,100 mol/L).

Tab. 19.7 Stoffmengen und *p*H-Werte bei der Titration von 50,0 mL Essigsäure, $c(CH_3CO_2H)$ = 0,100 mol/L, mit Natronlauge, $c(OH^-)$ = 0,100 mol/L.

zugegebene Menge NaOH/mL	Stoffmengenverhältnis $c(CH_3CO_2H)/c(CH_3CO_2^-)$	überschüssige Menge OH^--Ionen $n(OH^-)$/mmol	*p*H
0,0	–	–	2,87
10,0	4/1	–	4,14
20,0	3/2	–	4,56
25,0	1/1	–	4,74
30,0	2/3	–	4,92
40,0	1/4	–	5,34
49,0	1/49	–	6,44
49,9	1/499	–	7,45
50,0	–	–	8,72
50,1	–	0,01	10,00
51,0	–	0,10	11,00
60,0	–	1,00	11,96
70,0	–	2,00	12,22
100,0	–	5,00	12,52

In Tab. 19.7 sind Zahlenwerte für die Titration aufgeführt, Abb. 19.2 zeigt die entsprechende Titrationskurve. Im Vergleich zur Titration von Salzsäure liegen alle *p*H-Werte vor Erreichen des Äquivalenzpunkts höher und im Äquivalenzpunkt ist *p*H > 7. Der Bereich des steilen Anstiegs des *p*H-Werts ist schmaler. Wie Abb. 19.2 uns zeigt, ist weder Methylorange noch Bromthymolblau als Indikator geeignet. Bromthymolblau würde bereits nach Zugabe von 47,3 mL Natronlauge umzuschlagen beginnen, es wäre kein scharfer Farbumschlag von einem Tropfen Natronlauge zum nächsten erkennbar. Dagegen ist Phenolphthalein als Indikator geeignet.

19.7.3 Titration einer schwachen Base mit einer starken Säure

Die Berechnung des *p*H-Verlaufs erfolgt im Prinzip genauso wie im vorigen Fall. Abb. 19.3 zeigt die Titrationskurve für die Titration von Ammoniak mit Salzsäure. In diesem Fall ist Methylorange ein geeigneter Indikator.

Bei der Titration einer schwachen Säure mit einer schwachen Base zeigt die Titrationskurve keinen steilen Anstieg für den *p*H-Wert (Abb. 19.4). Für diese Art Titration lässt sich kein geeigneter Indikator finden. Titrationen zwischen schwachen Elektrolyten finden keine Anwendung.

19.8 Erweiterung des Säure-Base-Konzepts auf Festkörper

In Abschnitt 12.5 (S. 192) wird auf die Punktdefekte in Festkörpern eingegangen, die in jedem Festkörper stets vorhanden sind. Auch im Festkörper stellt sich ein chemisches Gleichgewicht mit einer bestimmten Konzentration an Fehlstellen ein. Dieses Gleichgewicht kann in ähnlicher Art wie ein Säure-Base-Gleichgewicht behandelt werden. Nehmen wir als Beispiel die Frenkel-

Defekte, die in kristallinem Silberchlorid auftreten. Abhängig von der Temperatur, verlässt eine bestimmte Menge von Ag^+-Ionen seine Gitterplätze und nimmt Zwischengitterplätze (interstitielle Plätze) ein. Auf jedes Ag^+-Ion auf einem „falschen" Platz kommt eine Kationen-Leerstelle im Kristallgitter. In reinem Wasser ist das ähnlich: auf jedes H^+-Ion, das in einem H_3O^+-Ion an einem „falschen" Platz ist, kommt ein OH^--Ion. Ein OH^--Ion ist ein Wassermolekül mit einer Leerstelle, mit einem fehlenden H^+-Ion (Abb. 19.5). Die Gleichgewichte kann man folgendermaßen formulieren (das Schottky-Symbol □ steht für eine Leerstelle, int steht für interstitiell):

Wasser	Silberchlorid
$2\,H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$	$2\,AgCl \rightleftarrows (Ag_2Cl)^+ + (\square Cl)^-$
oder $H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$	$AgCl \rightleftarrows Ag^+(int) + (\square Cl)^-$
oder $H^+(an\ OH^-) \rightleftarrows H^+(an\ H_2O) + \square$	$Ag^+(Gitter) \rightleftarrows Ag^+(int) + \square$
$K_W = c(H^+) \cdot c(OH^-) = 10^{-14}\ mol^2/L^2$	$K = c(Ag^+, int) \cdot c(\square) = 10^{-6,5}\ mol^2/L^2$
$pK_W = 14$	$pK = 6,5$ (bei 230 °C)

Die beweglichen Ag^+-Ionen im Silberchlorid übernehmen sozusagen die Rolle der H^+-Ionen im Wasser, und die Leerstellen die Rolle der OH^--Ionen. Die Gleichgewichtskonstante für die „Eigendissoziation" im Silberchlorid ist (bei 230 °C) um 7,5 Zehnerpotenzen größer als die des Wassers, AgCl(s) hat also erheblich mehr Fehlstellen als Wasser. Die Konzentration der Ag^+-Ionen auf Zwischengitterplätzen entspricht der H^+-Konzentration im Wasser. Analog zum *p*H-Wert kann man einen *p*Ag-Wert definieren.

Sind Cd^{2+}-Ionen als Fremdatome in Silberchlorid eingebaut, dann ist zur Wahrung der Elektroneutralität pro Cd^{2+}-Ion eine Leerstelle im Ag^+-Teilgitter vorhanden Das entspricht dem Zusatz von NaOH zu Wasser: es sind zusätzliche positive Ladungen (Na^+-Ionen) vorhanden, und zusätzliche Wasser-Moleküle mit Leerstelle (OH^--Ionen). Mit Cadmium dotiertes Silberchlorid ist demnach eine basische Lösung im Lösungsmittel AgCl. Durch das vergrößerte Angebot an Leerstellen verringert sich die Konzentration der interstitiellen Ag^+-Ionen, der *p*Ag-Wert ist höher als in reinem AgCl. Einbau von Ag_2S in Silberchlorid führt zu saurem Charakter, ähnlich wie der Zusatz von HBr zu Wasser. Es sind zusätzliche Ag^+-Ionen auf Zwischengitterplätzen vorhanden (kleinerer *p*Ag-Wert); ihre Ladung wird durch eingebrachte negative Ladungsträger kompensiert (S^{2-} bzw. Br^-).

So wie sich die Eigenschaften einer Lösung von denen des Lösungsmittels unterscheiden, beeinflussen Fremdatome in Festkörpern deren Eigenschaften erheblich (zum Beispiel die elektrische Leitfähigkeit). Die Betrachtung der Gleichgewichtszustände in Festkörpern ist für deren Verständnis und technische Anwendung wichtig (zum Beispiel Yttrium-haltiges ZrO_2, vgl. Abschnitt 22.15, S. 361).

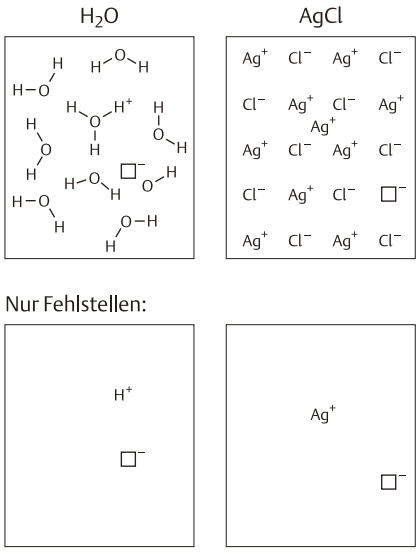


Abb. 19.5 Vergleich der Fehlstellen in flüssigem Wasser und festem Silberchlorid. □⁻ bezeichnet eine Leerstelle in negativer Ladungsumgebung.

$pAg = -lg\ c(Ag^+, int)/(mol \cdot L^{-1})$

Übungsaufgaben

(Lösungen s. S. 649)

Zahlenwerte für Dissoziations- und Basenkonstanten s. Tab. 19.3 (S. 297), Tab. 19.5 (S. 303) oder Anhang B (S. 633)

19.1 Wie groß sind die Konzentrationen $c(H^+)$ und $c(OH^-)$ in folgenden Lösungen:
a. 0,015 mol/L HNO_3
b. 0,0025 mol/L $Ba(OH)_2$
c. 0,00030 mol/L HCl
d. 0,016 mol/L $Ca(OH)_2$?

19.2 Welchen *p*H-Wert haben Lösungen mit:
a. $c(H^+) = 7{,}3 \cdot 10^{-5}$ mol/L
b. $c(H^+) = 0{,}084$ mol/L
c. $c(H^+) = 3{,}9 \cdot 10^{-8}$ mol/L
d. $c(OH^-) = 3{,}3 \cdot 10^{-4}$ mol/L
e. $c(OH^-) = 0{,}042$ mol/L

19.3 Wie groß sind $c(H^+)$ und $c(OH^-)$ wenn:
a. *p*H = 1,23
b. *p*H = 10,92
c. *p*OH = 4,32
d. *p*OH = 12,34
e. *p*OH = 0,16

19.4 Die Lösung einer schwachen Säure HX mit $c_0(HX) = 0{,}26$ mol/L hat einen *p*H-Wert von 2,86. Wie groß ist die Säuredissoziationskonstante K_S?

19.5 Die Lösung einer schwachen Base Bs mit $c(Bs) = 0{,}44$ mol/L hat einen *p*H-Wert von 11,12. Wie groß ist die Basenkonstante K_B?

19.6 Welchen *p*H-Wert hat eine Lösung von 0,30 mol NH_3 pro Liter?

19.7 Welchen *p*H-Wert hat eine Lösung von 0,12 mol Cyansäure (HOCN) pro Liter?

19.8 Wie viel mol Chlorige Säure ($HClO_2$) benötigt man um 500 mL einer Lösung mit *p*H = 2,60 herzustellen?

19.9 Propansäure ($C_2H_5CO_2H$, eine einprotonige Säure) ist bei einer Konzentration von 0,25 mol/L zu 0,72 % dissoziiert. Wie groß ist die Säuredissoziationskonstante?

19.10 Dichloressigsäure (Cl_2HCCO_2H), eine einprotonige Säure, ist bei einer Konzentration von 0,20 mol/L zu 38 % dissoziiert. Wie groß ist die Säuredissoziationskonstante?

19.11 In einer Lösung von Benzylamin ($C_6H_5CH_2NH_2$) mit einer Konzentration von 0,25 mol/L ist $c(OH^-) = 2{,}4 \cdot 10^{-3}$ mol/L. Wie groß ist die Basenkonstante?

19.12 In einer Lösung von Cyanessigsäure ($NCCH_2CO_2H$) mit einer Konzentration von 0,300 mol/L ist $c(H^+) = 0{,}032$ mol/L. Wie groß ist K_S?

19.13 Für Milchsäure ist $K_S = 1{,}5 \cdot 10^{-4}$ mol/L
a. Wie groß ist $c(H^+)$, wenn 0,16 mol/L Milchsäure in Lösung sind?
b. Wie viel Prozent der Milchsäure sind dissoziiert?

19.14
a. Wie groß ist $c(H^+)$ in einer Lösung von 0,25 mol/L Benzoesäure?
b. Wie viel % davon sind dissoziiert?

19.15 Wie groß sind die Konzentrationen von $N_2H_5^+$, OH^- und N_2H_4 (Hydrazin) in einer Lösung von 0,15 mol/L Hydrazin?

19.16 Wie groß sind die Konzentrationen von Anilin ($H_5C_6NH_2$), OH^- und $H_5C_6NH_3^+$ in einer Lösung von 0,40 mol/L Anilin?

19.17 Eine Säure HX ist bei $c_0(HX) = 0{,}15$ mol/L zu 1,2 % dissoziiert. Wie viel % sind bei $c_0(HX) = 0{,}030$ mol/L dissoziiert?

19.18 Eine Säure HA ist bei $c_0(HA) = 0{,}15$ mol/L zu 0,10 % dissoziiert. Bei welcher Konzentration ist sie zu 1,0 % dissoziiert?

19.19
a. Welche Konzentration $c(HClO_2)$ ist mit $c(H^+) = 0{,}030$ mol/L im Gleichgewicht in einer Lösung von reiner chloriger Säure?
b. Welche Stoffmenge $HClO_2$ wird benötigt, um 1,0 L dieser Lösung herzustellen?

19.20 In einer wässrigen Lösung von Ammoniak ist $c(OH^-) = 1{,}8 \cdot 10^{-3}$ mol/L. Wie groß ist die NH_3-Konzentration?

19.21 In einer wässrigen Lösung von Trimethylamin, $N(CH_3)_3$, ist $c(OH^-) = 6{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol/L. Wie groß ist die Konzentration des Trimethylamins?

19.22 Wie groß sind $c(H^+)$, $c(N_3^-)$, $c(HN_3)$ in einer Lösung, wenn 0,23 mol Natriumazid (NaN_3) und 0,10 mol HCl in einem Gesamtlösungsvolumen von 1,0 L vermischt werden?

19.23 Wie groß sind $c(H^+)$, $c(HCO_2^-)$ und $c(HCO_2H)$, wenn 0,22 mol Natriumformiat (HCO_2Na) und 0,15 mol HCl in einem Gesamtlösungsvolumen von 1,0 L vermischt werden?

19.24 Für Hydroxylamin ist $K_B = 8{,}7 \cdot 10^{-9}$ mol/L:
$HONH_2(aq) + H_2O \rightleftarrows HONH_3^+(aq) + OH^-(aq)$
Wie groß sind $c(OH^-)$, $c(HONH_3^+)$, und $c(HONH_2)$ wenn 0,20 mol $HONH_3^+Cl^-$ und 0,35 mol NaOH in einem Gesamtlösungsvolumen von 1,0 L vermischt wurden?

19.25 Wie groß sind $c(NH_3)$, $c(NH_4^+)$ und $c(OH^-)$ wenn 150 mL NH_4Cl mit $c(NH_4Cl)$ = 0,45 mol/L und 300 mL NaOH mit c(NaOH) = 0,30 mol/L zusammengegeben werden?

19.26 Wie groß sind $c(H^+)$, $c(ClO_2^-)$ und $c(HClO_2)$ in einer Lösung von 0,26 mol/L Chloriger Säure?

19.27 Zu einer Lösung von 0,035 mol/L Salpetriger Säure (HNO_2) werden 0,010 mol Natriumnitrit ($NaNO_2$) gegeben; die Lösung hat ein Volumen von 100 mL.
a. Welchen *p*H-Wert hat die Lösung?
b. Zu wie viel % ist HNO_2 dissoziiert?

19.28 0,010 mol Natriumformiat (HCO_2Na) und 0,0025 mol Ameisensäure (HCO_2H) werden mit Wasser auf ein Lösungsvolumen von 100 mL gebracht. Welchen *p*H-Wert hat die Lösung?

19.29 Aus 0,028 mol einer schwachen Säure HX und 0,0070 mol NaX wurde eine Lösung mit einem Volumen von 200 mL hergestellt. Die Lösung hat *p*H = 3,66. Wie groß ist die Dissoziationskonstante K_S von HX?

19.30 Aus $3{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol einer schwachen Säure HX und $6{,}0 \cdot 10^{-4}$ mol NaX wurde eine Lösung mit *p*H = 4,80 hergestellt. Wie groß ist K_S von HX?

19.31 Eine Lösung, die 0,10 mol/L Hydrazin (N_2H_4) und eine unbekannte Menge Hydraziniumchlorid ($N_2H_5^+Cl^-$) enthält, hat einen *p*H-Wert von 7,27. Welche ist die Konzentration des Hydraziniumchlorids?

19.32 0,060 mol einer schwachen Säure HX wurden auf ein Volumen von 250 mL verdünnt; die Lösung hat *p*H = 2,89. Welchen *p*H-Wert hat die Lösung, nachdem 0,030 mol festes NaX darin aufgelöst wurden? Nehmen Sie an, dass der NaX-Zusatz das Volumen der Lösung nicht signifikant ändert.

19.33 Welche Stoffmenge Natriumhypochlorit (NaOCl) muss einer Lösung von 200 mL Hypochloriger Säure mit c(HOCl) = 0,22 mol/L zugesetzt werden, damit eine Pufferlösung mit *p*H = 6,75 entsteht? Nehmen Sie an, dass der NaOCl-Zusatz das Volumen der Lösung nicht signifikant ändert.

19.34 Welche Konzentrationen benötigt man, um eine Ammoniak/Ammoniumsalz-Pufferlösung mit *p*H = 9,50 herzustellen?

19.35 Welche Konzentrationen benötigt man, um eine Benzoesäure/Benzoat-Pufferlösung mit *p*H = 5,00 herzustellen?

19.36 Wie groß sind die Konzentrationen $c(H^+)$, $c(HCO_3^-)$, $c(CO_3^{2-})$ und $c(CO_2)$ in einer gesättigten Lösung von CO_2 (0,034 mol/L Gesamtkonzentration)? Welchen *p*H-Wert hat die Lösung?

19.37 Wie groß sind $c(H^+)$, $c(H_2AsO_4^-)$, $c(HAsO_4^{2-})$, $c(AsO_4^{3-})$ und $c(H_3AsO_4)$ in einer Lösung von 0,30 mol/L Arsensäure?

19.38 Salzsäure mit 0,15 mol/L HCl wird mit H_2S gesättigt. Wie groß sind $c(S^{2-})$ und $c(HS^-)$?

19.39 Welchen *p*H-Wert haben folgende Lösungen?
a. 0,15 mol/L Natriumnitrit ($NaNO_2$)
b. 0,10 mol/L Natriumbenzoat ($H_5C_6CO_2Na$)
c. 0,20 mol/L Aniliniumchlorid ($C_6H_5NH_3^+Cl^-$)
d. 0,13 mol/L Hydraziniumchlorid ($N_2H_5^+Cl^-$)

19.40 Eine Lösung von Natriumbenzoat hat *p*H = 9,00. Wie groß ist die Konzentration?

19.41 Eine Lösung von 0,15 mol/L NaX hat *p*H = 9,77. Wie groß ist K_S der schwachen Säure HX?

19.42 Berechnen Sie die *p*H-Werte für die Titrationskurve der Titration von 30,0 mL Benzoesäure (0,100 mol/L) mit Natronlauge (0,100 mol/L) nach Zugabe von:
a. 10,0 mL Natronlauge
b. 30,0 mL Natronlauge
c. 40,0 mL Natronlauge

19.43 Berechnen Sie die *p*H-Werte für die Titrationskurve der Titration von 25,0 mL Ammoniak (0,100 mol/L) mit Salzsäure (0,100 mol/L) nach Zugabe von:
a. 10,0 mL Salzsäure
b. 25,0 mL Salzsäure
c. 35,0 mL Salzsäure

19.44 Bei der Titration von 25,0 mL einer schwachen Säure HX mit Natronlauge, $c(OH^-)$ = 0,250 mol/L, ist *p*H = 4,50 nachdem 5,00 mL der Natronlauge zugegeben wurden. Der Äquivalenzpunkt wird nach Zugabe von 34,5 mL der Natronlauge erreicht. Wie groß ist K_S für die Säure HX?

20 Löslichkeitsprodukt und Komplex-Gleichgewichte

Übersicht

20.1 Das Löslichkeitsprodukt · *312*

20.2 Fällungsreaktionen · *314*

20.3 Fällung von Sulfiden · *317*

20.4 Komplex-Gleichgewichte · *318*

Übungsaufgaben · *321*

Zusammenfassung

Eine gesättigte Lösung steht in Kontakt zu ungelöster fester, flüssiger oder gasförmiger Substanz. Das Gleichgewicht zwischen ungelöster fester Substanz und der gesättigten Lösung wird durch die entsprechende Gleichgewichtskonstante, dem *Löslichkeitsprodukt L* erfasst. Aus der Löslichkeit einer Verbindung kann *L* bestimmt werden. Der Zahlenwert von *L* gibt eine quantitative Aussage über die Löslichkeit. In Analogie zur Formulierung des Löslichkeitsprodukts kann mit den Konzentrationen der Ionen (oder mit ihren Aktivitäten) in der Lösung ein *Ionenprodukt* formuliert werden. Wenn das Ionenprodukt kleiner als *L* ist, ist die Lösung ungesättigt. Wenn es größer als *L* ist, so kommt es zur Ausfällung, solange bis das Gleichgewicht erreicht ist und das Ionenprodukt gleich *L* ist.

Gleichionige Zusätze beeinflussen die Lösungsgleichgewichte, indem sie die Löslichkeit einer Verbindung verringern. Zusätze, welche in der Lösung für eine Konzentrationsverringerung der an der Fällungsreaktion beteiligten Ionen sorgen, können die Fällung verhindern.

Die *Fällung von Sulfiden* kann durch Einstellung des *p*H-Wertes kontrolliert werden. Je saurer die Lösung, desto geringer ist die S^{2-}-Konzentration. Nur Sulfide mit sehr kleinem Löslichkeitsprodukt können aus saurer Lösung ausgefällt werden.

Komplexe stehen im Gleichgewicht mit ihren Komponenten. Komplexbildung und Komplexzerfall verlaufen häufig in mehreren Stufen. Das Produkt der Gleichgewichtskonstanten der einzelnen Dissoziationsschritte ergibt die *Dissoziations-* oder *Komplexzerfallskonstante*. Ihr Kehrwert ist die *Stabilitäts-* oder *Komplexbildungskonstante*.

Schwerlösliche Verbindungen können häufig durch Bildung von Komplexen in Lösung gebracht werden. Schwerlösliche amphotere Hydroxide gehen sowohl bei Zusatz von Säure wie auch von Base in Lösung; mit OH^--Ionen bilden sie lösliche Hydroxido-Komplexe.

20

Schlüsselworte (s. Glossar)

Löslichkeitsprodukt
Salzeffekt
Ionenprodukt
Gleichionige Zusätze

Komplex
Komplexbildungskonstante (Stabilitätskonstante)
Komplexzerfallskonstante (Dissoziationskonstante)
Amphotere Hydroxide

20.1 Das Löslichkeitsprodukt

Viele Substanzen sind in Wasser zumindest geringfügig löslich. Wenn eine schwerlösliche feste Verbindung mit Wasser in Kontakt gebracht wird, so stellt sich nach einiger Zeit ein Gleichgewicht ein, bei dem die Geschwindigkeit der Auflösung und die Geschwindigkeit der Wiederausscheidung gleich groß sind. Die Lösung ist dann gesättigt. Zum Beispiel existiert ein Gleichgewicht zwischen festem Silberchlorid und einer gesättigten Lösung von Silberchlorid, auf das wir das Massenwirkungsgesetz anwenden können:

$$AgCl(s) \rightleftarrows Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \qquad \frac{c(Ag^+) \cdot c(Cl^-)}{c(AgCl)} = K$$

Da die Konzentration im reinen Feststoff konstant ist, können wir $c(AgCl)$ in die Gleichgewichtskonstante einbeziehen:

$$c(Ag^+) \cdot c(Cl^-) = K \cdot c(AgCl) = L$$

deutsch	**englisch**
Löslichkeitsprodukt *L*	solubility product K_{sp}

Die Konstante *L* wird das **Löslichkeitsprodukt** genannt. Die Ionenkonzentrationen $c(Ag^+)$ und $c(Cl^-)$ sind die Konzentrationen in der gesättigten Lösung bei

gegebener Temperatur. Da die Löslichkeit meist von der Temperatur abhängt, ändert sich der Zahlenwert für L mit der Temperatur. Eine Tabelle von Löslichkeitsprodukten bei 25 °C findet sich im Anhang B.

Der Wert des Löslichkeitsprodukts L einer Verbindung kann aus seiner Löslichkeit bestimmt werden und die Löslichkeit kann aus L berechnet werden.

Beispiel 20.1

In Wasser lösen sich bei 25 °C 0,00188 g AgCl pro Liter Lösung. Wie groß ist das Löslichkeitsprodukt von AgCl?

In 1 L lösen sich:

$$n(\mathrm{AgCl}) = \frac{m(\mathrm{AgCl})}{M(\mathrm{AgCl})} = \frac{0{,}00188\ \mathrm{g}}{143\ \mathrm{g/mol}} = 1{,}31 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{mol}$$

Bei der Auflösung von 1 mol AgCl gehen 1 mol $Ag^+(aq)$-Ionen und 1 mol $Cl^-(aq)$-Ionen in Lösung:

$$c(\mathrm{Ag^+}) = c(\mathrm{Cl^-}) = 1{,}31 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{mol/L}$$
$$L = c(\mathrm{Ag^+}) \cdot c(\mathrm{Cl^-}) = (1{,}31 \cdot 10^{-5})^2\ \mathrm{mol^2/L^2} = 1{,}7 \cdot 10^{-10}\ \mathrm{mol^2/L^2}$$

Beispiel 20.2

In Wasser lösen sich bei 25 °C $6{,}5 \cdot 10^{-5}$ mol Silberchromat pro Liter. Wie groß ist das Löslichkeitsprodukt von Ag_2CrO_4?

Für jedes Mol Ag_2CrO_4, das in Lösung geht, werden 2 mol $Ag^+(aq)$ und 1 mol $CrO_4^{2-}(aq)$ erhalten:

$$\mathrm{Ag_2CrO_4(s) \rightleftarrows 2\,Ag^+(aq) + CrO_4^{2-}(aq)}$$

$$c(\mathrm{Ag^+}) = 2 \cdot c(\mathrm{CrO_4^{2-}}) = 2 \cdot 6{,}5 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{mol/L}$$

$$L = c^2(\mathrm{Ag^+}) \cdot c(\mathrm{CrO_4^{2-}}) = (2 \cdot 6{,}5 \cdot 10^{-5})^2 \cdot 6{,}5 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{mol^3/L^3}$$

$$= 1{,}1 \cdot 10^{-12}\ \mathrm{mol^3/L^3}$$

Beispiel 20.3

Für Calciumfluorid ist $L = 3{,}5 \cdot 10^{-11}\ \mathrm{mol^3/L^3}$ bei 25 °C. Wie groß sind die Konzentrationen der Ca^{2+}- und der F^--Ionen in der gesättigten Lösung? Wie viel Gramm CaF_2 enthalten 100 mL der Lösung bei 25 °C?

$$\mathrm{CaF_2(s) \rightleftarrows Ca^{2+}(aq) + 2\,F^-(aq)}$$

$$c(\mathrm{F^-}) = 2\,c(\mathrm{Ca^{2+}})$$

$$L = c(\mathrm{Ca^{2+}}) \cdot c^2(\mathrm{F^-}) = c(\mathrm{Ca^{2+}}) \cdot 2^2 \cdot c^2(\mathrm{Ca^{2+}})$$

$$= 4\,c^3(\mathrm{Ca^{2+}}) \quad = 3{,}5 \cdot 10^{-11}\ \mathrm{mol^3/L^3}$$
$$c(\mathrm{Ca^{2+}}) \quad = 2{,}1 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{mol/L}$$
$$c(\mathrm{F^-}) \quad = 4{,}2 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{mol/L}$$

Es gehen $2{,}1 \cdot 10^{-4}$ mol/L CaF_2 in Lösung:

$$c(\mathrm{CaF_2}) = 2{,}1 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{mol/L}$$

In 100 mL lösen sich:

$$n(\mathrm{CaF_2}) = c(\mathrm{CaF_2}) \cdot V = 2{,}1 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{mol/L} \cdot 0{,}1\ \mathrm{L} = 2{,}1 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{mol}$$
$$m(\mathrm{CaF_2}) = n(\mathrm{CaF_2}) \cdot M(\mathrm{CaF_2}) = 2{,}1 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{mol} \cdot 78\ \mathrm{g/mol} = 1{,}6\ \mathrm{mg}$$

Definition

Löslichkeitsprodukt:
$A_aX_x \rightleftarrows a\,A^{x+} + x\,X^{a-}$
$L = c^a(A^{x+}) \cdot c^x(X^{a-})$

Bei Salzen mit mehr als zwei Ionen pro Formeleinheit müssen, wie in Beispiel 20.2 und 20.3, die Konzentrationen potenziert werden, unter Verwendung der Koeffizienten der Reaktionsgleichung:

$$Mg(OH)_2(s) \rightleftarrows Mg^{2+} + 2\,OH^- \qquad L = c(Mg^{2+}) \cdot c^2(OH^-)$$

$$Ca_3(PO_4)_2(s) \rightleftarrows 3\,Ca^{2+} + 2\,PO_4^{3-} \qquad L = c^3(Ca^{2+}) \cdot c^2(PO_4^{3-})$$

Die Löslichkeit mancher Salze ist in Wasser größer als nach den Löslichkeitsprodukten zu erwarten. Bariumcarbonat ist ein Beispiel:

$$BaCO_3(s) \rightleftarrows Ba^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$$

Das Carbonat-Ion ist jedoch basisch und reagiert mit Wasser:

$$CO_3^{2-}(aq) + H_2O \rightleftarrows HCO_3^-(aq) + OH^-(aq)$$

Dadurch wird die CO_3^{2-}-Konzentration vermindert und das Auflösungsgleichgewicht wird nach rechts verschoben; es geht mehr Bariumcarbonat in Lösung. Die Berechnung der Löslichkeit auf der Basis des *L*-Werts für Bariumcarbonat ergibt die CO_3^{2-}-Konzentration, die im Gleichgewicht in der Lösung vorhanden sein muss. Weil ein Teil der CO_3^{2-}-Ionen zu HCO_3^--Ionen weiterreagiert, muss sich eine entsprechend größere Menge $BaCO_3$ lösen. Das Gleiche gilt für Sulfide und Phosphate. Gelöste S^{2-}-Ionen reagieren mit dem Wasser unter Bildung von HS^--Ionen. In manchen Fällen können beide Ionen mit dem Wasser reagieren (z. B. bei PbS).

Der **Salzeffekt** ist ein weiterer Faktor, der bei der Berechnung von Löslichkeiten zu falschen Werten führen kann. Der Zusatz eines anderen Elektrolyten kann die Löslichkeit eines Salzes erhöhen. Silberchlorid ist zum Beispiel etwa 20 % besser löslich, wenn 0,02 mol/L KNO_3 anwesend sind. Die K^+- und NO_3^--Ionen umgeben die Cl^-- bzw. Ag^+-Ionen in der Lösung und schirmen sie ab; ihre Tendenz, sich zu AgCl(s) zu vereinen, ist abgeschwächt. Will man in solchen Fällen korrekte Berechnungen durchführen, so dürfen die Aktivitätskoeffizienten nicht vernachlässigt werden (vgl. Abschnitt 19.2, S. 296).

20.2 Fällungsreaktionen

Der Zahlenwert des Löslichkeitsprodukts *L* ist eine quantitative Aussage über die Löslichkeit einer Verbindung. Das Produkt der Ionenkonzentrationen in der Lösung, so wie im Ausdruck des Löslichkeitsprodukts berechnet, ist das **Ionenprodukt** der Lösung. Für eine gesättigte Lösung ist das Ionenprodukt gleich *L*, es kann aber auch größer oder kleiner sein, wenn die Lösung nicht im Gleichgewicht mit ungelöster Substanz steht. Wir unterscheiden drei Fälle:

- Das Ionenprodukt ist kleiner als *L*. Die Lösung ist nicht gesättigt. Weitere Substanz kann gelöst werden bis der Wert von *L* erreicht ist.
- Das Ionenprodukt ist gleich *L*. Die Lösung ist gesättigt; sie steht mit ungelöster Substanz im Gleichgewicht.
- Das Ionenprodukt ist größer als *L* („das Löslichkeitsprodukt ist überschritten"). Die Lösung ist übersättigt. Es herrscht kein Gleichgewicht, es kommt zur Fällung, bis der Wert von *L* erreicht ist.

Beispiel 20.4

Kommt es zur Fällung, wenn 10 mL einer Lösung von Silbernitrat, $c(AgNO_3)$ = 0,010 mol/L, mit 10 mL einer Kochsalzlösung, $c(NaCl)$ = 0,00010 mol/L, vermischt werden?

$L = 1{,}7 \cdot 10^{-10}\ mol^2/L^2$.

Nach dem Vermischen hat die Lösung ein Volumen von 20 mL, die Konzentrationen der Ionen in der Mischung werden durch die Volumenvergrößerung halbiert. Ionenprodukt:

•••

$$c(Ag^+) \cdot c(Cl^-) = 5{,}0 \cdot 10^{-3}\ \text{mol/L} \cdot 5{,}0 \cdot 10^{-5}\ \text{mol/L}$$
$$= 2{,}5 \cdot 10^{-7}\ \text{mol}^2/\text{L}^2 > L$$

Das Ionenprodukt überschreitet den Wert von L, es kommt zur Fällung von AgCl.

Beispiel 20.5

Wird $Mg(OH)_2$ ausgefällt, wenn in einer Lösung von Magnesiumnitrat, $c(Mg(NO_3)_2)$ = 0,0010 mol/L, der pH-Wert auf 9,0 eingestellt wird?

$$L(Mg(OH)_2) = 5{,}6 \cdot 10^{-12}\ \text{mol}^3/\text{L}^3$$

Bei pH = 9,0 ist pOH = 5,0 und $c(OH^-) = 10^{-5}$ mol/L. Ionenprodukt:

$$c(Mg^{2+}) \cdot c^2(OH^-) = 1{,}0 \cdot 10^{-3}\ \text{mol/L} \cdot 10^{-10}\ \text{mol}^2/\text{L}^2$$
$$= 1{,}0 \cdot 10^{-13}\ \text{mol}^3/\text{L}^3 < L$$

Das Löslichkeitsprodukt wird nicht erreicht, es kommt zu keiner Fällung.

Gleichionige Zusätze beeinflussen die Löslichkeitsgleichgewichte. Betrachten wir das Beispiel:

$$BaSO_4(s) \rightleftarrows Ba^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$$

Werden der Lösung SO_4^{2-}-Ionen in Form von Natriumsulfat zugesetzt, so wird das Gleichgewicht nach links verlagert. Bariumsulfat wird sich ausscheiden, die Ba^{2+}-Konzentration nimmt ab. Weil sich ein Gleichgewicht einstellt, bei dem das Produkt $c(Ba^{2+}) \cdot c(SO_4^{2-})$ konstant bleibt, muss bei Vergrößerung von $c(SO_4^{2-})$ eine Verringerung von $c(Ba^{2+})$ eintreten.

Zur quantitativen Bestimmung des Ba^{2+}-Gehalts einer Lösung kann man Bariumsulfat ausfällen, abfiltrieren, trocknen und auswiegen. Damit eine möglichst geringe Restmenge Ba^{2+}-Ionen in Lösung bleibt, wird zur Fällung ein Überschuss von Sulfat-Ionen zugegeben.

Beispiel 20.6

Welche Löslichkeit hat Bariumsulfat in einer Lösung von Natriumsulfat, $c(Na_2SO_4)$ = 0,050 mol/L?

$$L = 1{,}1 \cdot 10^{-10}\ \text{mol}^2/\text{L}^2 \text{ bei } 25\ °\text{C}.$$

Die SO_4^{2-}-Menge aus dem $BaSO_4$ kann gegenüber $c(SO_4^{2-})$ der Lösung vernachlässigt werden.

$$c(Ba^{2+}) \cdot c(SO_4^{2-}) = L$$
$$c(Ba^{2+}) \cdot 0{,}050\ \text{mol/L} = 1{,}1 \cdot 10^{-10}\ \text{mol}^2/\text{L}^2$$
$$c(Ba^{2+}) = 2{,}2 \cdot 10^{-9}\ \text{mol/L}$$

$c(Ba^{2+})$ in der Lösung entspricht der Stoffmenge $BaSO_4$, die pro Liter in Lösung geht. Die Löslichkeit ist auf $2{,}2 \cdot 9^{-9}$ mol/L verringert; in reinem Wasser lösen sich $1{,}0 \cdot 10^{-5}$ mol/L.

Will man eine Fällung verhindern, so muss dafür gesorgt werden, dass das Ionenprodukt unter dem Wert von L bleibt, indem die Konzentration einer der beteiligten Ionenarten klein gehalten wird. Soll zum Beispiel die Fällung von Magnesiumhydroxid aus einer Mg^{2+}-Lösung vermieden werden, so muss

die OH^--Ionenkonzentration begrenzt werden. Dies kann durch Zusatz von Ammonium-Ionen erreicht werden.

Beispiel 20.7

Welche NH_4^+-Ionenkonzentration muss durch Zusatz von NH_4Cl erreicht werden, damit aus einer Lösung mit $c(Mg^{2+}) = 0{,}050$ mol/L und $c(NH_3) = 0{,}050$ mol/L kein $Mg(OH)_2$ ausfällt?

$$Mg(OH)_2(s) \rightleftarrows Mg^{2+}(aq) + 2\,OH^-(aq) \qquad L(Mg(OH)_2) = 5{,}6 \cdot 10^{-12}\ mol^3/L^3$$
$$NH_4^+ + OH^- \rightleftarrows NH_3 + H_2O \qquad K_B(NH_3) = 1{,}8 \cdot 10^{-5}\ mol/L$$

Die maximale OH^--Ionenkonzentration folgt aus dem Löslichkeitsprodukt:

$$c(Mg^{2+}) \cdot c^2(OH^-) = 5{,}6 \cdot 10^{-12}\ mol^3/L^3$$
$$c^2(OH^-) = \frac{5{,}6 \cdot 10^{-12}\ mol^3/L^3}{0{,}050\ mol/L}$$
$$c(OH^-) = 1{,}06 \cdot 10^{-5}\ mol/L$$

Aus dem Basengleichgewicht des NH_3 können wir die NH_4^+-Ionenkonzentration berechnen, die die OH^--Ionenkonzentration auf diesem Wert hält:

$$\frac{c(NH_4^+) \cdot c(OH^-)}{c(NH_3)} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}\ mol/L$$
$$c(NH_4^+) = \frac{1{,}8 \cdot 10^{-5} mol/L \cdot 0{,}050\ mol/L}{1{,}06 \cdot 10^{-5}\ mol/L} = 8{,}5 \cdot 10^{-2}\ mol/L$$

$c(NH_4^+) = 0{,}085$ mol / L ist die Minimumkonzentration, die vorhanden sein muss.

Eine Lösung kann mehrere Ionenarten enthalten, die mit einer weiteren Ionenart, die zugesetzt wird, Fällungsreaktionen eingehen. Zum Beispiel kann eine Lösung Cl^-- und CrO_4^{2-}-Ionen enthalten, die beide mit Ag^+-Ionen schwerlösliche Verbindungen bilden. Werden der Lösung Ag^+-Ionen zugesetzt, so scheidet sich zuerst die weniger lösliche Verbindung aus; ab einem bestimmten Punkt beginnt auch die löslichere Verbindung zusammen mit der weniger löslichen Verbindung auszufallen.

Beispiel 20.8

Eine Lösung enthalte jeweils 0,10 mol/L Cl^-- und CrO_4^{2-}-Ionen. Fällt bei Zugabe von Ag^+-Ionen (als $AgNO_3$) zuerst AgCl oder Ag_2CrO_4 aus?

$$L(AgCl) = 1{,}7 \cdot 10^{-10}\ mol^2/L^2 \qquad L(Ag_2CrO_4) = 1{,}1 \cdot 10^{-12}\ mol^3/L^3$$

Die Fällung setzt ein, wenn das jeweilige Ionenprodukt gerade das Löslichkeitsprodukt überschreitet. Das ist bei folgenden Ag^+-Konzentrationen der Fall:

$AgCl(s) \rightleftarrows Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$

$c(Ag^+) \cdot c(Cl^-) = 1{,}7 \cdot 10^{-10} mol^2/L^2$

mit $c(Cl^-) = 0{,}10$ mol/L :

$$c^2(Ag^+) = \frac{1{,}7 \cdot 10^{-10}\ mol^2/L^2}{0{,}10\ mol/L}$$

$c(Ag^+) = 1{,}7 \cdot 10^{-9}$ mol/L

$Ag_2CrO_4(s) \rightleftarrows 2\,Ag^+(aq) + CrO_4^{2-}(aq)$

$c^2(Ag^+) \cdot c(CrO_4^{2-}) = 1{,}1 \cdot 10^{-12}\ mol^3/L^3$

mit $c(CrO_4^{2-}) = 0{,}10$ mol/L :

$$c^2(Ag^+) = \frac{1{,}1 \cdot 10^{-12}\ mol^3/L^3}{0{,}10\ mol/L}$$

$c(Ag^+) = 3{,}3 \cdot 10^{-6}$ mol/L

•••

AgCl fällt zuerst aus, da für dessen Fällung die kleinere Ag^+-Konzentration ausreicht.

Wie groß ist $c(Cl^-)$, wenn Ag_2CrO_4 auszufallen beginnt?

Die Ag_2CrO_4-Fällung setzt ein, wenn $c(Ag^+) = 3{,}3 \cdot 10^{-6}$ mol/L. Es gilt dann:

$$c(Ag^+) \cdot c(Cl^-) = 3{,}3 \cdot 10^{-6}\ \text{mol/L} \cdot c(Cl^-) = 1{,}7 \cdot 10^{-10}\ \text{mol}^2/\text{L}^2$$

$$c(Cl^-) = \frac{1{,}7 \cdot 10^{-10}}{3{,}3 \cdot 10^{-6}}\ \text{mol/L} = 5{,}1 \cdot 10^{-5}\ \text{mol/L}$$

Die Fällung von Ag_2CrO_4 beginnt erst wenn $c(Cl^-)$ auf $5{,}1 \cdot 10^{-5}$ mol/L gesunken ist. Das sind nur noch 0,051 % der anfänglichen Cl^--Konzentration.

Chromat-Ionen dienen als Indikator bei der Fällungstitration von Chlorid-Ionen. Die Cl^--Menge in einer Lösung kann durch Titration mit einer $AgNO_3$-Lösung bestimmt werden, wenn der Lösung eine kleine Menge Kaliumchromat zugesetzt wird. Während der Titration fällt zunächst weißes AgCl aus. Wenn der braunrote Niederschlag von Ag_2CrO_4 erscheint, ist die Ausfällung des Chlorids im Wesentlichen beendet.

20.3 Fällung von Sulfiden

Die Konzentration von Sulfid-Ionen in einer sauren, mit H_2S gesättigten Lösung ist extrem gering. Sie lässt sich mit Hilfe von Gleichung (19.17) (S. 303) berechnen. Bei pH = 0 ist in 100 mL Lösung weniger als ein S^{2-}-Ion vorhanden. Trotzdem kommt es sofort zur Fällung von Blei(II)-sulfid, wenn einer solchen Lösung Pb^{2+}-Ionen zugesetzt werden. Es erscheint unwahrscheinlich, dass das Bleisulfid durch direkte Reaktion aus Pb^{2+}- und S^{2-}-Ionen entsteht. Wahrscheinlich bildet sich zunächst ein Hydrogensulfid(1−), das sich dann zum Sulfid zersetzt:

$$Pb^{2+}(aq) + 2\,HS^-(aq) \rightleftarrows Pb(SH)_2(s) \rightleftarrows PbS(s) + H_2S(aq)$$

Die HS^--Konzentration ist in der Lösung erheblich größer als die S^{2-}-Konzentration. Ähnliche Reaktionsabläufe sind bei den Fällungen von Hydroxiden und Oxiden bekannt. Eine Gleichgewichtskonstante ist unabhängig vom Reaktionsmechanismus (vgl. Abschnitt 17.1, S. 270). Solange das System im Gleichgewicht ist, gilt das Löslichkeitsprodukt, gleichgültig auf welchem Weg der Niederschlag entsteht, selbst wenn rechnerisch nur noch einzelne oder gar nur Bruchteile von S^{2-}-Ionen in der Lösung vorhanden sind. Im Prinzip können Berechnungen zur Fällung von Sulfiden mit L-Werten durchgeführt werden, wenn die tatsächliche Konzentration der S^{2-}-Ionen in der Lösung feststellbar ist. Das ist jedoch kaum möglich, weil der Zahlenwert der zweiten Dissoziationskonstanten von H_2S, K_{S2}, nur sehr ungenau bekannt ist. Für schwerlösliche Sulfide verwenden wir deshalb ein modifiziertes Löslichkeitsprodukt L_S, das Löslichkeitsprodukt für saure Lösung, das sich auf die nebenstehende Reaktionsgleichung bezieht.

In einer mit H_2S gesättigten Lösung ist $c(H_2S) = 0{,}1$ mol/L. Für eine Lösung im Gleichgewicht mit Bodenkörper ergeben sich dann aus Gleichung (20.1) die Gleichungen (20.2) und (20.3). Diese Gleichungen eignen sich zur Berechnung der Bedingungen zur Fällungen von Sulfiden mit H_2S in saurer Lösung; Fällung tritt ein, wenn die Metall-Ionenkonzentration in der Lösung größer ist als berechnet.

$$M_aS_x(s) + 2x\,H^+(aq) \rightleftarrows a\,M^{2x/a+}(aq) + x\,H_2S(aq)$$

$$L_S = \frac{c^a(M^{2x/a+}) \cdot c^x(H_2S)}{c^{2x}(H^+)} \qquad (20.1)$$

Wenn $c(H_2S) = 0{,}1$ mol/L:

$$c^a(M^{2x/a+}) = 10^x\,(L^x/\text{mol}^x) \cdot L_S \cdot c^{2x}(H^+) \qquad (20.2)$$

oder für $a = x = 1$:

$$c(M^{2+}) = 10\,(L/\text{mol}) \cdot L_S \cdot c^2(H^+) \qquad (20.3)$$

Gemäß Gleichung (19.17) (S. 303) ist
$c(S^{2-}) = K_{S1}K_{S2} \cdot c(H_2S)/c^2(H^+)$;
L_S steht demnach in Beziehung zum herkömmlichen Löslichkeitsprodukt:

$$L = c^a(M^{2x/a+}) \cdot c^x(S^{2-})$$
$$= c^a(M^{2x/a+}) \cdot [K_{S1}K_{S2} \cdot c(H_2S)/c^2(H^+)]^x$$
$$= L_S \cdot (K_{S1}K_{S2})^x$$

Beispiel 20.9

In eine Lösung mit *p*H = 0,5, $c(Pb^{2+})$ = 0,050 mol/L und $c(Fe^{2+})$ = 0,050 mol/L wird H_2S-Gas bis zur Sättigung eingeleitet. Fallen PbS und FeS aus?

$L_S(PbS) = 3 \cdot 10^{-7}$ $\quad$ $L_S(FeS) = 6 \cdot 10^2$

Bei *p*H = 0,5 ist $c(H^+)$ = 0,3 mol/L. Die Minimum-Konzentrationen zur Fällung betragen nach Gleichung (20.3):

$$c(Pb^{2+}) = 10\,(L/mol) \cdot 3 \cdot 10^{-7} \cdot 0{,}3^2\ mol^2/L^2$$
$$= 2{,}7 \cdot 10^{-7}\ mol/L < 0{,}05\ mol/L$$

$$c(Fe^{2+}) = 10\,(L/mol) \cdot 6 \cdot 10^2 \cdot 0{,}3^2\ mol^2/L^2$$
$$= 54\ mol/L > 0{,}05\ mol/L$$

PbS fällt aus, FeS nicht.

Beispiel 20.10

Welchen *p*H-Wert muss eine mit H_2S gesättigte Lösung haben, die Ni^{2+}-Ionen mit 0,05 mol/L enthält, damit kein Nickel(II)-sulfid ausfällt?

$L_S(NiS) = 2{,}7$

Auflösung von Gleichung (20.3) nach $c(H^+)$:

$$c^2(H^+) = c(Ni^{2+})/(10 \cdot L_S\ L\ mol^{-1})$$
$$= 0{,}05\ mol\ L^{-1}/(27\ L\ mol^{-1}) = 1{,}9 \cdot 10^{-3}\ mol^2/L^2$$

$c(H^+)$ = 0,043 mol/L
*p*H = 1,4

Wenn *p*H < 1,4 bleibt die Fällung von NiS aus.

Die Beispiele 20.9 und 20.10 zeigen einen Weg, der in der chemischen Analyse zur Trennung von Metall-Ionen dient. In saurer Lösung (*p*H = 0,5) können bestimmte Ionen mit H_2S als Sulfide ausgefällt werden (SnS, PbS, As_2S_3, Sb_2S_3, Bi_2S_3, CuS, CdS, HgS), während andere Ionen in Lösung bleiben.

20.4 Komplex-Gleichgewichte

Komplex-Verbindungen werden in Kapitel 30 (S. 476) eingehender behandelt. Wir betrachten hier Gleichgewichtsreaktionen, an denen Komplex-Verbindungen in wässriger Lösung beteiligt sind. In einer Komplex-Verbindung (kurz: Komplex) sind *Liganden* an ein *Zentralatom* koordiniert, d. h. angelagert. Das Zentralatom (oder -ion) wirkt als Lewis-Säure; es stammt häufig von einem Nebengruppenelement. Die Liganden können Anionen oder Moleküle sein, die als Lewis-Basen wirken; sie müssen über ein einsames Elektronenpaar verfügen. Die Ionenladung eines Komplexes ergibt sich als Summe der Ladungen des Zentralatoms und der Liganden wie im nebenstehenden Beispiel.

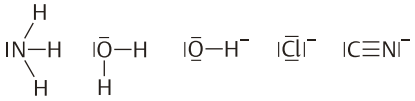
Hydratisierte Kationen in wässriger Lösung sind in der Regel als Komplex-Verbindungen anzusehen; eine definierte Anzahl von Wasser-Molekülen ist an das Kation gebunden. Die Zahl ist nicht immer genau bekannt. Die Bildung anderer Komplexe in wässriger Lösung erfolgt durch Austausch von Wasser-Liganden gegen andere Liganden, zum Beispiel:

$$[Cu(OH_2)_6]^{2+} + 4\,NH_3 \rightleftarrows [Cu(OH_2)_2(NH_3)_4]^{2+} + 4\,H_2O$$

Einfachheitshalber wird das koordinierte Wasser häufig nicht angegeben:

$$Cu^{2+} + 4\,NH_3 \rightleftarrows [Cu(NH_3)_4]^{2+}$$

Beispiele für Komplex-Liganden:



Beispiel für eine Komplexbildung:
$Fe^{2+} + 6\ CN^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$

Beispiele für Komplexe:
$[Ag(NH_3)_2]^+$ $\quad$ $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$
$[Fe(CN)_6]^{3-}$ $\quad$ $[Fe(CN)_6]^{4-}$
$[CdCl_4]^{2-}$ $\quad$ $[Cu(OH_2)_4]^{2+}$
$[Zn(OH)_4]^{2-}$

Bildung und Zerfall eines Komplexes verlaufen stufenweise. Die Dissoziation des $[Ag(NH_3)_2]^+$-Ions verläuft zum Beispiel in zwei Stufen, für jede kann eine Dissoziationskonstante angegeben werden:

$$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftarrows [Ag(NH_3)]^+ + NH_3$$

$$\frac{c([Ag(NH_3)]^+) \cdot c(NH_3)}{c([Ag(NH_3)_2]^+)} = K_{D1} = 1{,}4 \cdot 10^{-4}\ \text{mol/L}$$

$$[Ag(NH_3)]^+ \rightleftarrows Ag^+ + NH_3$$

$$\frac{c(Ag^+) \cdot c(NH_3)}{c([Ag(NH_3)]^+)} = K_{D2} = 4{,}3 \cdot 10^{-4}\ \text{mol/L}$$

Die Gleichgewichtskonstante K_D für die Bruttoreaktion ist gleich dem Produkt der einzelnen Dissoziationskonstanten. Sie wird **Komplexzerfallskonstante** oder (Komplex-)**Dissoziationskonstante** genannt:

$$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftarrows Ag^+ + 2\ NH_3$$

$$\frac{c([Ag(NH_3)]^+) \cdot c(NH_3)}{c([Ag(NH_3)_2]^+)} \cdot \frac{c(Ag^+) \cdot c(NH_3)}{c([Ag(NH_3)]^+)} = \frac{c(Ag^+) \cdot c^2(NH_3)}{c([Ag(NH_3)_2]^+)}$$

$$= K_{D1} \cdot K_{D2} = K_D$$

$$= 1{,}4 \cdot 10^{-4} \cdot 4{,}3 \cdot 10^{-4}\ \text{mol}^2/\text{L}^2$$

$$= 6{,}0 \cdot 10^{-8}\ \text{mol}^2/\text{L}^2$$

Beispiel 20.11

Eine Silbernitrat-Lösung mit $c(AgNO_3)$ = 0,010 mol/L wird mit Ammoniak auf $c(NH_3)$ = 0,50 mol/L gebracht, wobei der Komplex $[Ag(NH_3)_2]^+$ entsteht. Welche Konzentration von Ag^+(aq)-Ionen verbleibt in der Lösung? Wie viel Prozent der gesamten Silbermenge liegt als Ag^+(aq) vor?

$$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftarrows [Ag(NH_3)_2]^+$$

$$\frac{c([Ag(NH_3)_2]^+)}{c(Ag^+) \cdot c^2(NH_3)} = K_K = 1/K_D = 1{,}67 \cdot 10^7\ \text{L}^2/\text{mol}^2$$

Da ein großer Überschuss an NH_3 verwendet wurde und wegen des großen Zahlenwertes der Komplexbildungskonstanten muss $c(Ag^+)$ sehr klein sein, d. h. fast die gesamte Ag^+-Menge wird in den Komplex überführt. Wir können deshalb annehmen:

$$c([Ag(NH_3)_2]^+) = 0{,}010\ \text{mol/L}$$

0,020 mol/L des Ammoniaks werden bei der Komplexbildung verbraucht, es verbleiben:

$$c(NH_3) = 0{,}50\ \text{mol/L} - 0{,}020\ \text{mol/L} = 0{,}48\ \text{mol/L}$$

Damit ist:

$$c(Ag^+) = \frac{c([Ag(NH_3)_2]^+)}{K_K \cdot c^2(NH_3)} = K_D \cdot \frac{c([Ag(NH_3)_2]^+)}{c^2(NH_3)}$$

$$= 6{,}0 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{0{,}01}{0{,}48^2}\ \text{mol/L} = 2{,}6 \cdot 10^{-9}\ \text{mol/L}$$

Das sind $100 \cdot 2{,}6 \cdot 10^{-9}/0{,}01\,\% = 2{,}6 \cdot 10^{-5}$ % der gesamten Silbermenge.

Formuliert man die Reaktionsgleichungen in umgekehrter Richtung, so sind die entsprechenden Gleichgewichtskonstanten die Kehrwerte der Dissoziations-

konstanten; sie werden **Komplexbildungskonstanten** oder **Stabilitätskonstanten** genannt, $K_K = 1/K_D$.

Für viele Komplexe sind die Gleichgewichtskonstanten der Einzelschritte der Dissoziation nicht bekannt, auch wenn die Dissoziationskonstante der Bruttoreaktion bekannt ist. Einige Werte sind im Anhang B (S. 633) aufgeführt.

Viele schwerlösliche Verbindungen können durch Bildung von Komplexen in Lösung gebracht werden. AgCl geht zum Beispiel in Anwesenheit von Ammoniak in Lösung. Durch die Bildung des Komplexes $[Ag(NH_3)_2]^+$ wird die Konzentration von $Ag^+(aq)$-Ionen stark verringert. Das Ionenprodukt $c(Ag^+) \cdot c(Cl^-)$ ist dann kleiner als das Löslichkeitsprodukt.

Beispiel 20.12

Wie groß ist die Löslichkeit von Silberchlorid in Ammoniak-Lösung, $c(NH_3)$ = 0,10 mol/L?

$$AgCl(s) \rightleftarrows Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \qquad c(Ag^+) \cdot c(Cl^-) = L$$

$$Ag^+(aq) + 2\,NH_3(aq) \rightleftarrows [Ag(NH_3)_2]^+(aq) \qquad \frac{c([Ag(NH_3)_2]^+)}{c(Ag^+) \cdot c^2(NH_3)} = K_K$$

$$AgCl(s) + 2\,NH_3(aq) \rightleftarrows [Ag(NH_3)_2]^+(aq) + Cl^-(aq)$$

$$\frac{c([Ag(NH_3)_2]^+) \cdot c(Cl^-)}{c^2(NH_3)} = K_K L$$

Gelöste $[Ag(NH_3)_2]^+$- und Cl^--Ionen entstehen in gleicher Anzahl, $c([Ag(NH_3)_2]^+) = c(Cl^-)$. Pro Mol gelöstes Cl^- werden zwei Mol NH_3 verbraucht, die NH_3-Konzentration verringert sich deshalb auf:

$$c(NH_3) = 0{,}10\ \text{mol/L} - 2\,c(Cl^-)$$

$$\frac{c^2(Cl^-)}{[0{,}10\ \text{mol/L} - 2\,c(Cl^-)]^2} = K_K \cdot L = 1{,}67 \cdot 10^7 \cdot 1{,}7 \cdot 10^{-10}$$

$$\frac{c(Cl^-)}{0{,}10\ \text{mol/L} - 2\,c(Cl^-)} = 5{,}3 \cdot 10^{-2}$$

$$c(Cl^-) = 4{,}8 \cdot 10^{-3}\ \text{mol/L}$$

Es gehen somit $4{,}8 \cdot 10^{-3}$ mol/L AgCl in Lösung. In reinem Wasser lösen sich nur $1{,}3 \cdot 10^{-5}$ mol/L (vgl. Beispiel 20.1, S. 313).

Viele Metallhydroxide sind in Wasser schwerlöslich. Durch Bildung geeigneter Komplexe kann ihre Ausfällung verhindert werden. Wenn eine saure Lösung, die Al^{3+}- und Zn^{2+}-Ionen enthält, durch Zusatz von Ammoniak auf *p*H = 9 gebracht wird, scheidet sich schwerlösliches Aluminiumhydroxid aus. Zinkhydroxid, das ebenfalls schwerlöslich ist, fällt jedoch nicht aus, weil die Zn^{2+}-Konzentration in der Lösung durch Komplexbildung stark vermindert wird:

$$Al^{3+}(aq) + 3\,OH^-(aq) \rightarrow Al(OH)_3(s)$$
$$Zn^{2+}(aq) + 4\,NH_3(aq) \rightarrow [Zn(NH_3)_4]^{2+}(aq)$$

Wird die saure Lösung nicht mit Ammoniak, sondern mit Natronlauge allmählich basisch gemacht, so scheidet sich zunächst (bei Erreichen eines *p*H-Werts im Bereich zwischen 4 und 7) sowohl Aluminiumhydroxid wie auch Zinkhydroxid aus. Wenn nach weiterer Zugabe von OH^--Ionen die Lösung stark basisch geworden ist, gehen beide Hydroxide unter Bildung von Hydroxido-Komplexen wieder in Lösung:

$$Zn^{2+}(aq) \underset{-2\,OH^-}{\overset{+2\,OH^-}{\rightleftharpoons}} Zn(OH)_2(s) \underset{-2\,OH^-}{\overset{+2\,OH^-}{\rightleftharpoons}} [Zn(OH)_4]^{2-}(aq)$$

$$Al^{3+}(aq) \underset{-3\,OH^-}{\overset{+3\,OH^-}{\rightleftharpoons}} Al(OH)_3(s) \underset{-OH^-}{\overset{+OH^-}{\rightleftharpoons}} [Al(OH)_4]^-(aq)$$

Die Vorgänge sind reversibel. Je nach Konzentration der OH^--Ionen in der Lösung liegt das Gleichgewicht links (saure Lösung), in der Mitte oder rechts (stark basische Lösung). Die Reaktionen verlaufen schrittweise über die nebenstehend angegebenen Zwischenstufen.

$$Zn^{2+}(aq) + OH^- \rightleftarrows [Zn(OH)]^+(aq)$$
$$[Zn(OH)]^+(aq) + OH^- \rightleftarrows Zn(OH)_2(s)$$
$$Zn(OH)_2(s) + OH^- \rightleftarrows [Zn(OH)_3]^-(aq)$$
$$[Zn(OH)_3]^-(aq) + OH^- \rightleftarrows [Zn(OH)_4]^{2-}(aq)$$

Im Sinne der Brønsted-Theorie handelt es sich um Säure-Base-Reaktionen, bei denen die hydratisierten Kationen als Säuren auftreten:

$$[Zn(OH_2)_6]^{2+} + OH^- \rightleftarrows [Zn(OH)(OH_2)_5]^+ + H_2O$$

Hydroxide, die wie $Zn(OH)_2$ und $Al(OH)_3$ sowohl mit Säuren wie mit Basen in Lösung gehen, nennt man **amphotere Hydroxide**. Dabei können sehr komplizierte Gleichgewichtssysteme beteiligt sein und die dabei auftretenden Ionensorten sind nicht in allen Fällen bekannt. Die Oxide, die durch Wasserabspaltung aus amphoteren Hydroxiden entstehen können, verhalten sich ebenfalls amphoter.

$$ZnO(s) + 2\,H^+ \rightarrow Zn^{2+}(aq) + H_2O$$
$$ZnO(s) + 2\,OH^- + H_2O \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}(aq)$$

Amphotere Hydroxide sind in der analytischen Chemie von Bedeutung. Zum Beispiel kann man Mg^{2+}- und Zn^{2+}-Ionen durch Zusatz einer starken Base trennen. $Mg(OH)_2$, das nicht amphoter ist, fällt aus, $[Zn(OH)_4]^{2-}$ bleibt in Lösung.

$$Mg^{2+}(aq) + 2\,OH^- \rightarrow Mg(OH)_2(s)$$
$$Zn^{2+}(aq) + 4\,OH^- \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}(aq)$$

Zur Gewinnung von Aluminium wird ein reines Aluminiumoxid benötigt. Als Erz dient Bauxit, das zu einem wesentlichen Teil aus Aluminiumoxidhydroxid, AlO(OH), besteht. Zur Abtrennung von Verunreinigungen wird es mit Natronlauge gelöst. Beim Verdünnen der Lösung (Verringerung der OH^--Konzentration) scheidet sich aus der Tetrahydroxidoaluminat-Lösung reines Aluminiumhydroxid aus, das dann weiterverarbeitet wird.

$$AlO(OH)(s) + OH^- + H_2O \rightarrow [Al(OH)_4]^-(aq)$$
$$\xrightarrow{(+H_2O)} Al(OH)_3(s) + OH^-(aq)$$

Übungsaufgaben

(Lösungen s. S. 650)

Zahlenwerte für Löslichkeitsprodukte und Gleichgewichtskonstanten s. Anhang B (S. 633)

20.1 Formulieren Sie das Löslichkeitsprodukt für:
a. Bi_2S_3
b. $PbCrO_4$
c. $Ag_2C_2O_4$
d. $AgIO_3$
e. $Cr(OH)_3$
f. $Ba_3(PO_4)_2$

20.2 Bei 25 °C lösen sich $1{,}22 \cdot 10^{-5}$ mol/L $Cd(OH)_2$. Wie groß ist *L*?

20.3 Bei 25 °C lösen sich $5{,}2 \cdot 10^{-6}$ mol/L $Ce(OH)_3$. Wie groß ist *L*?

20.4 Eine bei 25 °C gesättigte Lösung von $Ba(IO_3)_2$ enthält $2{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol/L IO_3^--Ionen. Wie groß ist *L*?

20.5 Eine bei 25 °C gesättigte Lösung von $Pb(IO_3)_2$ enthält $4{,}5 \cdot 10^{-5}$ mol/L Pb^{2+}-Ionen. Wie groß ist *L*?

20.6 Berechnen Sie mit Hilfe des Löslichkeitsproduktes jeweils ob
a. Ag_2CO_3 oder $CuCO_3$
b. Ag_2S oder CuS
besser löslich ist.

20.7 Berechnen Sie die Löslichkeit von
a. SrF_2
b. $Ag_2C_2O_4$

20.8 Welche Stoffmenge $Ni(OH)_2$ löst sich pro Liter Natronlauge bei *p*H = 12,34?

20.9 Welche Stoffmenge $Cu(OH)_2$ löst sich pro Liter Natronlauge bei *p*H = 8,23?

20.10 Wie viel Mol BaF_2 lösen sich in 250 mL einer Lösung von Natriumfluorid mit *c*(NaF) = 0,12 mol/L?

20.11 Wie viel Mol $PbBr_2$ lösen sich in 150 mL einer Lösung von NaBr mit *c*(NaBr) = 0,25 mol/L?

20.12 Welche Konzentrationen von Na^+, $C_2O_4^{2-}$, Ba^{2+} und Cl^- verbleiben in einer Lösung, wenn 100 mL mit *c*($Na_2C_2O_4$) = 0,20 mol/L und 150 mL mit *c*($BaCl_2$) = 0,25 mol/L vermischt werden?

20.13 Welche F^--Konzentration ist notwendig, damit aus einer gesättigten $SrSO_4$-Lösung SrF_2 auszufallen beginnt?

20.14 Welche SO_4^{2-}-Konzentration ist notwendig, damit aus einer gesättigten BaF_2-Lösung $BaSO_4$ auszufallen beginnt?

20.15 Welche Mindestkonzentration an NH_4^+-Ionen ist notwendig, damit die Fällung von $Fe(OH)_2$ aus einer Lösung mit 0,02 mol/L Fe^{2+} und 0,02 mol/L NH_3 verhindert wird?

20.16 Eine Lösung enthält 0,09 mol/L Mg^{2+} und 0,33 mol/L NH_4^+. Mit welcher Mindestkonzentration von Ammoniak fällt $Mg(OH)_2$ aus?

20.17 Kommt es zur Fällung von $PbCl_2$, wenn 20 mL mit $c(Pb(NO_3)_2)$ = 0,015 mol/L und 50 mL mit c(NaCl) = 0,020 mol/L vermischt werden?

20.18 Kommt es zur Fällung von MgF_2, wenn 30 mL mit $c(Mg(NO_3)_2)$ = 0,040 mol/L und 70 mL mit c(NaF) = 0,020 mol/L vermischt werden?

20.19 Kommt es zur Fällung von $CaSO_4$, wenn 25 mL mit $c(CaCl_2)$ = 0,050 mol/L und 50 mL mit $c(Na_2SO_4)$ = 0,020 mol/L vermischt werden?

20.20 Eine Lösung enthält 0,15 mol/L Pb^{2+} und 0,20 mol/L Ag^+.

a. Fällt $PbSO_4$ oder Ag_2SO_4 zuerst aus, wenn der Lösung allmählich Na_2SO_4 zugesetzt wird? (Vernachlässigen Sie Volumenveränderungen)
b. Wenn weiter Na_2SO_4 zugesetzt wird bis das zweite Kation auch auszufallen beginnt, welche Konzentration verbleibt vom ersten Kation?

20.21 Eine Lösung mit pH = 0,5 enthält 0,15 mol/L Ni^{2+}, 0,10 mol/L Co^{2+} und 0,50 mol/L Cd^{2+}. Wenn die Lösung mit H_2S gesättigt wird, fällt dann NiS, CoS oder CdS aus?

20.22 Welche Mindest-H^+-Konzentration verhindert die Fällung von MnS, wenn eine Lösung mit $c(Mn^{2+})$ = 0,25 mol/L mit H_2S gesättigt wird?

20.23 In 100 mL einer gesättigten H_2S-Lösung befindet sich ein Bodenkörper von 5,0 g ZnS. Bis zu welchem pH-Wert muss die Lösung angesäuert werden, damit das Zinksulfid vollständig in Lösung geht? (Vernachlässigen Sie die Volumenänderung bei der Auflösung).

20.24 Eine Lösung, die je 0,20 mol/L Ni^{2+} und Cd^{2+} enthält, wird mit H_2S gesättigt. Welchen pH-Wert muss die Lösung haben, damit möglichst viel CdS, aber kein NiS ausfällt?

20.25 Führen Sie die gleiche Berechnung wie in Aufgabe 20.24 für eine Lösung von je 0,20 mol/L Pb^{2+} und Zn^{2+} durch.

20.26 Eine Lösung mit 0,20 mol/L Pb^{2+} und pH = 0,70 wird mit H_2S gesättigt. Welche Restkonzentration $c(Pb^{2+})$ verbleibt in der Lösung nach der Fällung des PbS? Beachten Sie, dass bei der Fällung H^+-Ionen aus dem H_2S freigesetzt werden.

20.27 Welche Stoffmengen AgCl, AgBr bzw. AgI lösen sich in Ammoniak-Lösung, $c(NH_3)$ = 0,50 mol/L?

20.28 0,010 mol/L $AgNO_3$ und 0,50 mol/L NH_3 werden in Wasser gelöst, Lösungsvolumen 1 L. Cl^--Ionen werden bis zur Konzentration $c(Cl^-)$ = 0,010 mol/L zugesetzt. Fällt AgCl aus?

21 Grundlagen der chemischen Thermodynamik

Zusammenfassung

Nach dem *ersten Hauptsatz der Thermodynamik* (Gesetz der Erhaltung der Energie) ist die Abgabe oder Aufnahme von Energie durch ein System mit einer Änderung ΔU seiner inneren Energie U verbunden. Wenn eine chemische Reaktion bei *konstantem Volumen* in einem Bombenkalorimeter durchgeführt wird, entspricht die umgesetzte Wärme der *Reaktionsenergie* ΔU. Wird die Reaktion bei konstantem Druck durchgeführt, so wird die mechanische Arbeit $p\Delta V$ (die Volumenarbeit) geleistet; die umgesetzte Wärme ist dann die *Reaktionsenthalpie*

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

Die thermodynamische Funktion *Enthalpie* wird durch die Gleichung

$$H = U + pV$$

definiert. Für Reaktionen, bei denen Gase beteiligt sind, ist

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

Nach dem *zweiten Hauptsatz der Thermodynamik* laufen nur solche Vorgänge freiwillig ab, bei denen die *Entropie S zunimmt*. Die thermodynamische Funktion Entropie ist ein Maß für die Unordnung. Die *gesamte* Entropieänderung, diejenige des Systems ebenso wie die der Umgebung, muss berücksichtigt werden. Die *freie Reaktionsenthalpie* ΔG liefert ein Kriterium für den freiwilligen Ablauf eines Vorgangs. Für Reaktionen bei konstantem Druck und konstanter Temperatur zeigt ein negativer Wert für

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

dass die Reaktion freiwillig abläuft. Im Gleichgewichtszustand ist $\Delta G = 0$. Eine *freie Standard-Reaktionsenthalpie* ΔG^0 kann aus tabellierten Werten für *freie Standard-Bildungsenthalpien* ΔG_f^0 berechnet werden.

Nach dem *dritten Hauptsatz der Thermodynamik* ist die Entropie einer perfekten kristallinen Substanz bei 0 K gleich Null. *Absolute Standardentropien* S^0 können aus Daten der Wärmekapazität berechnet werden. Eine *Standard-Reaktionsentropie* ΔS^0 kann aus tabellierten S^0-Werten berechnet werden. ΔG^0-Werte können aus tabellierten ΔH_f^0 und ΔS^0-Werten ermittelt werden.

Zwischen der freien Standard-Reaktionsenthalpie und der Gleichgewichtskonstanten besteht die Beziehung

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

Aus ΔG^0-Werten kann berechnet werden, wie vollständig eine Reaktion abläuft und wie die Gleichgewichtslage ist. Die *Temperaturabhängigkeit* einer Gleichgewichtskonstanten ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$\ln(K_2/K_1) = (\Delta H^0/R)\,(1/T_1 - 1/T_2)$$

Die **Thermodynamik** ist die Lehre der Energieänderungen im Verlaufe von physikalischen und chemischen Vorgängen. Die Gesetze der Thermodynamik ermöglichen die Voraussage, ob eine bestimmte chemische Reaktion unter gegebenen Bedingungen ablaufen kann. Sie sagen allerdings nichts darüber aus, wie schnell die Reaktion ablaufen wird. Manche Reaktion, die aus thermodynamischen Gründen freiwillig ablaufen sollte, verläuft extrem langsam. Zum Beispiel ist Graphit unter normalen Bedingungen die stabile Form des

Übersicht

21.1 **Der erste Hauptsatz der Thermodynamik** · *324*
21.2 **Enthalpie** · *325*
21.3 **Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik** · *326*
21.4 **Die freie Enthalpie** · *328*
21.5 **Freie Standard-Enthalpien** · *330*
21.6 **Absolute Entropien** · *330*
21.7 **Gleichgewicht und freie Reaktionsenthalpie** · *332*
21.8 **Temperaturabhängigkeit von Gleichgewichtskonstanten** · *334*

Übungsaufgaben · *335*

Schlüsselworte (s. Glossar)

Erster Hauptsatz der Thermodynamik
Innere Energie
Zustandsfunktionen
System und Umgebung

Reaktionsenthalpie
Enthalpie

Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik
Entropie
Spontaner Prozess

Freie Reaktionsenthalpie
Freie Enthalpie
Freie Standard-Enthalpie
Absolute Standard-Entropie

Dritter Hauptsatz der Thermodynamik

Bildarchiv Preußischer Kulturbesitz

Hermann von Helmholtz
* 1821 Potsdam
† 1894 Charlottenburg

Kohlenstoffs: er ist *thermodynamisch stabil*. Diamant sollte sich freiwillig in Graphit umwandeln. Die Umwandlung ist jedoch extrem langsam und wird bei normalen Temperaturen nicht beobachtet; Diamant ist *metastabil* oder *kinetisch stabil*.

21.1 Der erste Hauptsatz der Thermodynamik

Ende des 18. und Anfang des 19. Jahrhunderts wurden die Beziehungen zwischen Wärme und Arbeit von vielen Forschern untersucht. Hier nahm die Thermodynamik ihren Ursprung. 1840 hatte Germain Hess den Hess-Satz formuliert (vgl. Abschnitt 5.5, S. 64), 1842 erkannte Julius Robert Mayer die Äquivalenz verschiedener Energieformen und 1847 stellte Hermann von Helmholtz den ersten Hauptsatz der Thermodynamik in seiner allgemein gültigen Form auf.

Der **erste Hauptsatz der Thermodynamik** ist das **Gesetz der Erhaltung der Energie**: *Energie kann von einer Form in eine andere umgewandelt werden, sie kann aber weder erzeugt noch vernichtet werden.*

Die Gesamtenergie im Universum ist konstant. Arbeit und Wärme sind zwei verschiedene Erscheinungsformen einer allgemeinen Größe, der Energie.

Bei der Anwendung der Thermodynamik betrachtet man häufig die Vorgänge, die sich in einem abgegrenzten Bereich abspielen. Alles, was sich innerhalb dieses Bereiches befindet, nennt man ein **System**; alles außerhalb davon ist die **Umgebung**. Ein Gemisch chemischer Verbindungen kann zum Beispiel ein System sein; der Behälter und alles andere herum ist die Umgebung des Systems.

Ein System hat eine **innere Energie** U, welche die Summe aller möglichen Energieformen im System ist. Wesentliche Beiträge zur inneren Energie liefern die Anziehungs- und Abstoßungskräfte zwischen Atomen, Molekülen, Ionen und subatomaren Teilchen im System sowie die kinetische Energie der Teilchen.

Nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik ist die innere Energie eines *abgeschlossenen Systems* konstant. Der genaue tatsächliche Wert von U eines Systems ist nicht bekannt. Die Thermodynamik befasst sich nur mit den *Änderungen* der inneren Energie; diese sind messbar.

Der **Zustand** eines Systems kann durch Angabe der Zustandsgrößen wie Temperatur, Druck oder Zusammensetzung erfasst werden. Die innere Energie eines Systems hängt von seinem Zustand ab, sie ist aber unabhängig davon, auf welchem Weg dieser Zustand erreicht wurde. Die innere Energie ist deshalb eine **Zustandsfunktion**. Helium, das bei 100 K und 100 kPa ein Volumen von 1 L einnimmt, hat einen damit spezifizierten Zustand und eine bestimmte innere Energie U_1. Bei 200 K und 50 kPa nimmt es ein Volumen von 4 L ein; es hat einen anderen Zustand und eine andere innere Energie U_2.

Der Unterschied der inneren Energien von zwei Zuständen, ΔU, ist demnach ebenfalls eine konstante Größe und unabhängig davon, auf welchem Weg das System vom Zustand 1 zum Zustand 2 kommt. Es ist völlig gleichgültig, ob das Helium zuerst erhitzt und dann sein Druck vermindert wird oder ob zuerst der Druck vermindert und dann die Temperatur erhöht wird; es ist auch gleichgültig, ob die Änderungen in mehreren Schritten vollzogen werden. Bei chemischen Reaktionen ist ΔU die Reaktionsenergie: die gesamte, bei der Reaktion mit der Umgebung ausgetauschte Energie.

Nehmen wir ein System in einem Anfangszustand mit einem Anfangswert U_1 für die innere Energie. Wenn das System Wärme mit einem Betrag Q aus der Umgebung aufnimmt, wird das System danach die innere Energie $U_1 + Q$ haben. Wenn das System nun einen Teil seiner inneren Energie dazu verwendet, Arbeit

Masse lässt sich nach der Einstein-Beziehung $E = mc^2$ in andere Energieformen umwandeln, d. h. Masse ist eine der Erscheinungsformen der Energie. Im Grunde ist die Masse m eines Stoffes das Äquivalent für seine innere Energie. Abgabe von Energie ist mit einem Verlust von Masse verbunden. Die bei chemischen Reaktionen umgesetzten Energiebeträge ΔU entsprechen aber unwägbar kleinen Massedifferenzen Δm. Die aus der Masse berechnete innere Energie $U = mc^2$ ist viel zu ungenau, um damit thermodynamische Berechnungen durchzuführen. Siehe Randspalte Seite 22 und Abschnitt 35.2 (S. 592).

W gegenüber seiner Umgebung zu leisten, nimmt seine innere Energie wieder ab. Seine innere Energie im Endzustand ist:

$$U_2 = U_1 + Q - W$$

Die Energiedifferenz zwischen Anfangs- und Endzustand ist dann $\Delta U = Q - W$.

Beim Umgang mit Energiewerten ist auf die nebenstehenden Vorzeichenkonventionen zu achten.

Definition

Innere Anfangsenergie: U_1
Innere Endenergie nach Aufnahme von Wärme Q und Abgabe von Arbeit W:
$U_2 = U_1 + Q - W$

Energiedifferenz
$\Delta U = U_2 - U_1 = Q - W$ (21.1)

$Q > 0$:	das System nimmt Wärme auf
$Q < 0$:	das System gibt Wärme ab
$W > 0$:	das System leistet Arbeit
$W < 0$:	auf das System wird Arbeit ausgeübt
$\Delta U > 0$:	die innere Energie des Systems nimmt zu, es nimmt Energie auf
$\Delta U < 0$:	die innere Energie des Systems nimmt ab, es gibt Energie ab

21.2 Enthalpie

Wenn bei Ablauf einer chemischen Reaktion mechanische Arbeit beteiligt ist, so wird diese im Allgemeinen in Form von *Volumenarbeit* geleistet. Wenn bei einer Reaktion Gase entstehen, so dehnt sich das System vom Anfangsvolumen V_1 auf das Endvolumen V_2 aus und leistet die Arbeit W gegen den Druck p der Atmosphäre (vgl. Abschnitt 5.4, S. 62):

$$W = p\Delta V = p(V_2 - V_1)$$

Ein Prozess, der bei konstantem Volumen (in einem geschlossenen Gefäß) abläuft, leistet keine mechanische Arbeit: $p\Delta V = 0$. Änderungen der inneren Energie müssen durch Abgabe oder Aufnahme anderer Energieformen erfolgen. Bei chemischen Prozessen ist das meist Wärme; die gesamte Reaktionsenergie wird dann in Form von Wärme aufgenommen oder abgegeben.

Chemische Reaktionen werden meistens bei konstantem Druck (in einem offenen Gefäß) durchgeführt. In diesem Fall ist bei jeder Volumenänderung mechanische Arbeit $W = p\Delta V$ beteiligt. Wenn bei der Reaktion die innere Energie um den Betrag ΔU zunimmt, indem dem System die Wärmemenge Q zugeführt wird und gleichzeitig die Arbeit $p\Delta V$ geleistet wird, dann gilt Gleichung (21.1). Setzen wir $\Delta H = Q$ und stellen um, so erhalten wir Gleichung (21.2). ΔH nennen wir die *Reaktionsenthalpie*.

Definition der Reaktionsenthalpie:

$\Delta H = \Delta U + p\Delta V$ (21.2)

So wie die Reaktionsenergie $\Delta U = U_2 - U_1$ als Differenz der inneren Energien des End- und Anfangszustands zu verstehen ist, können wir die Reaktionsenthalpie als Differenz zwischen zwei Enthalpiewerten H_2 und H_1 des End- und Anfangszustands auffassen. Die Enthalpie H ist wie die innere Energie U eine thermodynamische Funktion. Sie ist ebenfalls eine Funktion des Zustands und unabhängig vom Weg, auf dem der Zustand erreicht wird.

Definition der Enthalpie:

$H = U + pV$ (21.3)
$\Delta H = H_2 - H_1$

In einem Bombenkalorimeter (Abschnitt 5.3, S. 61) wird die Reaktion bei konstantem Volumen durchgeführt; die umgesetzte Wärmemenge entspricht der Reaktionsenergie ΔU. Normalerweise werden Reaktionen bei konstantem Druck durchgeführt und die umgesetzte Wärmemenge entspricht der Reaktionsenthalpie ΔH. Der Unterschied zwischen beiden kann aus der Volumenänderung ΔV berechnet werden.

Wenn an der Reaktion nur Feststoffe und Flüssigkeiten beteiligt sind, so sind die Volumenänderungen meist so gering, dass sie vernachlässigt werden können. Wenn Gase beteiligt sind, kann das Volumen der Reaktanden, V_1, und das der Reaktionsprodukte, V_2, sehr verschieden sein. Wenn n_1 die Stoffmenge der gasförmigen Reaktanden, n_2 die Stoffmenge der gasförmigen Produkte und $\Delta n = n_2 - n_1$ ist, dann ergibt sich Gleichung (21.4) bei konstantem Druck und konstanter Temperatur. Unter diesen Bedingungen ist ΔH unabhängig vom Betrag des Druckes. Wie die Beispiele 21.1 und 21.2 zeigen, sind die Unterschiede zwischen ΔU und ΔH in der Regel relativ klein.

$$\begin{array}{r} pV_2 = n_2 RT \\ pV_1 = n_1 RT \\ \hline p(V_2 - V_1) = (n_2 - n_1)RT \\ p\Delta V = \Delta n RT \end{array}$$

$\Delta H = \Delta U + \Delta n RT$ (21.4)

Beispiel 21.1

Die Verbrennungswärme von $CH_4(g)$ bei konstantem Volumen wurde mit einem Bombenkalorimeter bei 25 °C zu $\Delta U = -885{,}4$ kJ/mol bestimmt. Wie groß ist ΔH?

$$CH_4(g) + 2\,O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(l) \qquad \Delta U = -885{,}4\ \text{kJ/mol}$$

$n_1 = 3$ mol $\qquad n_2 = 1$ mol

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

$$= -885{,}4\ \text{kJ/mol} + (1-3)\ \text{mol} \cdot 8{,}314 \cdot 10^{-3}\ \text{kJ/(mol K)} \cdot 298{,}2\ \text{K}$$

$$= -885{,}4 - 5{,}0\ \text{kJ/mol} = -890{,}4\ \text{kJ/mol}$$

Beispiel 21.2

Für die Reaktion

$$B_2H_6(g) + 3\,O_2(g) \rightarrow B_2O_3(s) + 3\,H_2O(l)$$

ist $\Delta U^0 = -2143{,}2$ kJ/mol. Wie groß ist ΔH^0?

Wie groß ist die Standard-Bildungsenthalpie ΔH_f^0 für $B_2H_6(g)$?

$\Delta H_f^0(B_2O_3,s) = -1264{,}0$ kJ/mol $\qquad \Delta H_f^0(H_2O,l) = -285{,}9$ kJ/mol

$\Delta n = -4$ mol

$$\Delta H^0 = \Delta U^0 + \Delta nRT$$

$$= -2143{,}2\ \text{kJ/mol} - [4\ \text{mol} \cdot 8{,}314 \cdot 10^{-3}\ \text{kJ/(mol K)} \cdot 298{,}2\ \text{K}]$$

$$= -2143{,}2 - 9{,}91\ \text{kJ/mol}$$

$$= -2153{,}1\ \text{kJ/mol}$$

$$\Delta H^0 = \Delta H_f^0(B_2O_3) + 3\,\Delta H_f^0(H_2O) - \Delta H_f^0(B_2H_6)$$

$$-2153{,}1\ \text{kJ/mol} = -1264{,}0 - 3 \cdot 285{,}9\ \text{kJ/mol} - \Delta H_f^0(B_2H_6)$$

$$\Delta H_f^0(B_2H_6) = +31{,}4\ \text{kJ/mol}$$

Deutsches Museum, München

Nicolas Léonard Sadi Carnot
* 1796 Paris
† 1832 Paris

Deutsches Museum, München

Rudolf Clausius
* 1822 Köslin/Pommern
† 1888 Bonn

21.3 Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik macht für chemische oder physikalische Vorgänge nur eine Aussage: die Energie muss erhalten bleiben. Er sagt nichts darüber aus, ob ein Vorgang auch freiwillig ablaufen wird. Eine Aussage hierüber ist mit Hilfe des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik möglich, der auf Sadi Carnot (1824) zurückgeht und von Rudolf Clausius und William Thomson weiter ausgebaut wurde. Einen Prozess, der freiwillig abläuft, nennt man auch einen *spontanen* Prozess.

Von zentraler Bedeutung für den zweiten Hauptsatz ist die thermodynamische Funktion *S*, die wir **Entropie** nennen. Die Entropie kann als ein Maß für die Unordnung in einem System gedeutet werden. Je geringer die Ordnung in einem System ist, desto größer ist seine Entropie. Der **zweite Hauptsatz der Thermodynamik** lässt sich folgendermaßen formulieren: *Bei einer spontanen Zustandsänderung vergrößert sich die Entropie.*

Freiwillig stellt sich somit immer nur ein Zustand mit geringerer Ordnung ein. Die Vermischung von zwei idealen Gasen ist ein Beispiel für eine spontane Zustandsänderung. Wenn zwei Gefäße, in denen sich zwei verschiedene Gase bei gleichem Druck befinden, miteinander verbunden werden, so vermischen sich die Gase spontan (Abb. 21.1). Warum vermischen sich die Gase freiwillig?

Der erste Hauptsatz macht hierüber keinerlei Aussage. Während sich die Gase vermischen, bleiben das Gesamtvolumen, der Druck und die Temperatur konstant. Bei idealen Gasen gibt es auch keine intermolekularen Kräfte; weder die innere Energie noch die Enthalpie werden verändert.

Beim Vermischen der Gase wird ein Zustand höherer Entropie erreicht. Anfangs herrscht eine größere Ordnung: Gas 1 links, Gas 2 rechts. Am Schluss sind die Moleküle völlig durchmischt. Aus der Erfahrung des Alltags verwundert es nicht, dass zwei Gase sich vermischen. Der gegenteilige Vorgang, eine spontane Entmischung der Gase, ist höchst unwahrscheinlich.

Für eine gegebene Substanz hat der feste, kristalline Zustand die höchste Ordnung und die geringste Entropie. Der gasförmige Zustand hat die höchste Entropie. Der flüssige Zustand liegt dazwischen. Wenn eine Substanz schmilzt oder verdampft, nimmt ihre Entropie zu. Wenn sie kondensiert oder kristallisiert, nimmt ihre Entropie ab. Warum sollte eine Substanz bei Temperaturen unterhalb ihres Gefrierpunktes spontan gefrieren, wenn diese Zustandsänderung mit einer Entropieabnahme verbunden ist?

Alle mit einer Zustandsänderung verbundenen Entropieeffekte müssen berücksichtigt werden. Wenn sich zwei ideale Gase vermischen, dann gibt es keinen Stoff- oder Energieaustausch mit der Umgebung. Der einzige Entropieeffekt ist die Entropiezunahme in dem abgeschlossenen System. In der Regel verlaufen chemische Reaktionen oder physikalische Zustandsänderungen jedoch nicht unabhängig von ihrer Umgebung. Die Gesamtänderung der Entropie ΔS_{ges} ist die Summe der Entropieänderungen des Systems ΔS_{Sys} und der Umgebung ΔS_{Umg}:

$$\Delta S_{ges} = \Delta S_{Sys} + \Delta S_{Umg} \qquad (21.5)$$

Wenn eine Flüssigkeit gefriert, wird die Schmelzenthalpie freigesetzt und von der Umgebung aufgenommen. Diese Energie vermehrt die statistische Bewegung der Moleküle und damit die Entropie der Umgebung. Das Gefrieren einer Flüssigkeit unterhalb ihres Gefrierpunktes erfolgt, weil die Entropiezunahme in der Umgebung größer ist als die Entropieabnahme in der gefrierenden Flüssigkeit. Ob ein Vorgang freiwillig abläuft, hängt immer davon ab, ob die Entropie insgesamt zunimmt.

In Tab. 21.1 finden sich Angaben zum Gefrieren von Wasser. Die Bedeutung der Maßeinheiten für ΔS wird uns in späteren Abschnitten beschäftigen. Wir betrachten zunächst nur die Zahlenwerte. Bei –1 °C gefriert Wasser spontan, ΔS_{ges} ist positiv. Bei +1 °C ist ΔS_{ges} negativ, Wasser dieser Temperatur gefriert nicht; im Gegenteil, der umgekehrte Prozess, das Schmelzen von Eis läuft spontan ab (für den Schmelzvorgang sind die Vorzeichen der ΔS-Werte umzukehren). Bei 0 °C ist $\Delta S_{ges} = 0$, weder das Schmelzen noch das Gefrieren läuft spontan ab. Bei dieser Temperatur stehen Eis und Wasser im Gleichgewicht miteinander, insgesamt tritt keine Veränderung ein. Man kann den Gefrier- oder Schmelzvorgang bei 0 °C in Gang bringen, wenn man Wärme entzieht oder zuführt, aber keiner dieser Vorgänge wird von sich aus ablaufen.

Die Zunahme der Gesamtentropie kann als Kriterium für das freiwillige Ablaufen eines Vorgangs dienen. In dem Maß, wie spontane Vorgänge ablaufen, nimmt die Entropie des Universums ständig zu. Rudolf Clausius hat die ersten beiden Hauptsätze der Thermodynamik so zusammengefasst: „Die Energie des Universums ist konstant; die Entropie des Universums strebt einem Maximum zu“. Dass die Entropie ständig zunimmt, hängt eng damit zusammen, dass auch die Zeit immer nur zunimmt; könnte die Zeit rückwärts laufen, so könnte die Gesamtentropie abnehmen. Ein Gasgemisch könnte sich entmischen, so wie es bei einem rückwärts laufenden Kinofilm über die Vermischung zweier Gase zu sehen ist.

Die Entropie ist ebenso wie die innere Energie und die Enthalpie eine Zustandsfunktion. Die Entropie oder Unordnung eines Systems hat bei gegebenem

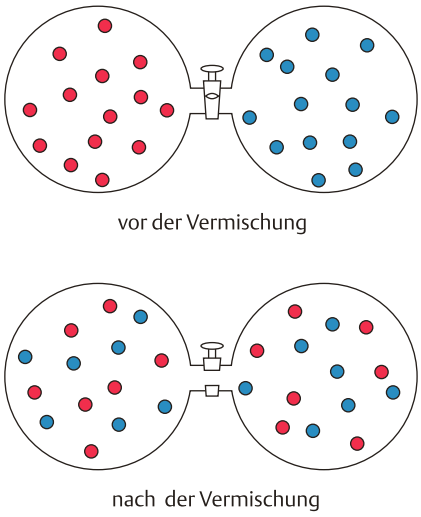


Abb. 21.1 Zwei Gase vermischen sich spontan.

Tab. 21.1 Entropieänderungen für die Transformation Wasser → Eis bei 101,3 kPa.

Temp.	ΔS_{Sys}	ΔS_{Umg}	ΔS_{ges}
/°C	/(J · mol^{-1} K^{-1})		
+1	–22,13	+22,05	–0,08
0	–21,99	+21,99	0
–1	–21,85	+21,93	+0,08

Zustand einen definierten Wert. Deshalb hat auch ΔS bei Zustandsänderungen einen definierten Wert, der nur vom Anfangs- und Endzustand abhängt, nicht aber vom Weg zwischen ihnen.

Mit thermodynamischen Überlegungen kann man feststellen, welche Vorgänge ablaufen können, sie sagen jedoch nichts darüber, wie schnell dies geschieht. Nach der Theorie sollte Kohlenstoff bei 25 °C und Atmosphärendruck mit Sauerstoff reagieren; tatsächlich kann man jedoch Gemische davon über lange Zeiträume unverändert aufbewahren, da die Reaktion unter diesen Bedingungen unmessbar langsam abläuft. Die Thermodynamik kann eindeutig voraussagen, welche Vorgänge *nicht* stattfinden werden und sie kann zeigen, wie Bedingungen zu ändern sind, um eine Reaktion in die gewünschte Richtung zu lenken.

21.4 Die freie Enthalpie

Für eine Reaktion, die bei konstanter Temperatur und konstantem Druck ausgeführt wird, kann die Entropieänderung der Umgebung ΔS_{Umg} nach Gleichung (21.6) berechnet werden. Die Entropieänderung der Umgebung kommt durch den Austausch von Wärme mit der Umgebung zustande, bedingt durch die Reaktionsenthalpie ΔH. Wärme, die vom Reaktionssystem *abgegeben* wird, wird von der Umgebung *aufgenommen*, deshalb muss ΔS_{Umg} das umgekehrte Vorzeichen von ΔH haben. Je größer der Betrag von ΔH, desto mehr Unordnung wird in der Umgebung erzeugt, desto größer ist ΔS_{Umg}.

Andererseits ist die Entropieänderung in der Umgebung umgekehrt proportional zur absoluten Temperatur, bei welcher der Vorgang stattfindet. Zuführung einer bestimmten Wärmemenge bringt bei tiefer Temperatur (wenn eine relativ große Ordnung herrscht) eine größere *Änderung* der Unordnung mit sich, als die Zuführung der gleichen Wärmemenge bei hoher Temperatur (wenn von vornherein eine relativ große Unordnung herrscht). Die Maßeinheit für die Entropie ist J/K.

Wenn wir in Gleichung (21.5) ΔS_{Umg} durch $-\Delta H/T$ ersetzen und ΔS anstelle von ΔS_{Sys} für die Entropieänderung im System schreiben, erhalten wir Gleichung (21.7). Mit der Definition einer neuen Größe $\Delta G = -T\Delta S_{ges}$ erhalten wir schließlich die Gleichung (21.9).

Die in Gleichung (21.9) definierte Größe ΔG nennen wir die **freie Reaktionsenthalpie**. So wie ΔH und ΔS als Differenzen $\Delta H = H_2 - H_1$ und $\Delta S = S_2 - S_1$ der thermodynamischen Funktionen H und S zwischen End- und Anfangszustand aufgefasst werden können, können wir $\Delta G = G_2 - G_1$ als Differenz zweier Werte auffassen. Wir definieren mit Gleichung (21.10) die **freie Enthalpie** G, auch Gibbs'sche freie Energie genannt, nach J. Willard Gibbs.

So wie die thermodynamischen Funktionen H und S, ist auch G eine Zustandsfunktion. Der Wert von ΔG für einen Vorgang hängt nur vom Anfangs- und Endzustand des Systems ab und nicht vom Weg, auf dem diese Zustände erreicht werden. Nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik verläuft ein Prozess freiwillig, wenn die Entropie insgesamt zunimmt, d. h. wenn $\Delta S_{ges} > 0$. Mit $\Delta G = -T\Delta S_{ges}$ gemäß Gleichung (21.8) gilt deshalb für eine bei konstanter Temperatur und konstantem Druck durchgeführte Reaktion:

- **Wenn $\Delta G < 0$, läuft die Reaktion freiwillig ab.**
- **Wenn $\Delta G = 0$, ist das System im Gleichgewicht**.
- **Wenn $\Delta G > 0$, läuft die Reaktion nicht freiwillig ab.**
  In umgekehrter Richtung verläuft sie jedoch freiwillig.

Alle Größen in der fundamental wichtigen Gleichung (21.9), $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, beziehen sich auf Änderungen im System. Durch die Verwendung der freien Enthalpie erübrigt sich die Notwendigkeit, Änderungen der Umgebung zu betrachten. Alle Glieder der Gleichung, ΔG, ΔH und $T\Delta S$ sind Energiegrößen.

Definition

Ausgetauschte Entropie:

$$\Delta S_{Umg} = -\frac{\Delta H}{T} \qquad (21.6)$$

Substitution von (21.6) in (21.5):

$$\Delta S_{ges} = \Delta S - \frac{\Delta H}{T}$$

$$T\Delta S_{ges} = T\Delta S - \Delta H \qquad (21.7)$$

Mit

$$\Delta G = -T\Delta S_{ges} \qquad (21.8)$$

ergibt sich die freie Reaktionsenthalpie:

Definition

Freie Reaktionsenthalpie:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad (21.9)$$

Definition

Freie Enthalpie:

$$G = H - TS \qquad (21.10)$$

Für Reaktionen, die bei konstantem Volumen durchgeführt werden (geschlossenes Reaktionsgefäß), ist die mit der Umgebung ausgetauschte Wärme gleich der Reaktionsenergie ΔU und $\Delta S_{Umg} = -\Delta U/T$. In diesem Fall tritt an die Stelle der freien Reaktionsenthalpie die freie Reaktionsenergie:

Definition

Freie Reaktionsenergie

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S$$

Alle Aussagen über ΔG, die für Systeme bei konstantem Druck gelten, gelten analog für ΔF für Systeme bei konstantem Volumen.

Mit der freien Reaktionsenthalpie werden zwei Faktoren berücksichtigt, die die Freiwilligkeit des Ablaufs einer Reaktion bestimmen:

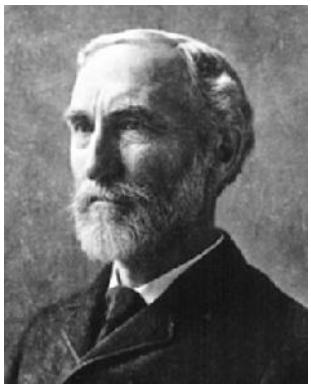
- Bei einer Reaktion wird ein Energieminimum angestrebt. Wenn das System Energie an die Umgebung abgibt, ist der Wert für ΔH negativ; er trägt zu einem negativen Wert für ΔG bei.
- Bei einer Reaktion wird ein Maximum an Unordnung angestrebt. Ein positiver Wert für ΔS, d. h. eine Zunahme der Unordnung im System, trägt wegen des Terms $-T\Delta S$ zu einem negativen Wert für ΔG bei.

Eine exotherme Reaktion ($\Delta H < 0$) mit einem positiven ΔS-Wert verläuft immer freiwillig (Beispiel a in Tab. 21.2). Ein großer negativer Wert für ΔH kann auch eine ungünstige Entropieänderung überkompensieren, wenn trotz eines negativen ΔS-Werts ΔG negativ ist (Beispiel b in Tab. 21.2). Umgekehrt kann ein großer positiver Wert für $T\Delta S$ gegenüber einer ungünstigen Reaktionsenthalpie überwiegen (Beispiel c in Tab. 21.2).

Bei 25 °C und 101,3 kPa ist der Betrag von ΔH meistens erheblich größer als der von $T\Delta S$. Unter diesen Bedingungen verlaufen exotherme Reaktionen freiwillig, unabhängig von der Entropieänderung im System. Mit steigender Temperatur nimmt die Bedeutung von $T\Delta S$ zu. In der Regel ändern sich ΔH und ΔS nur wenig mit der Temperatur, während im Produkt $T\Delta S$ die Temperatur selbst vorkommt. Bei hohen Temperaturen kann der Term $T\Delta S$ im Ausdruck für ΔG dominieren. Im Beispiel d von Tab. 21.2 sind ΔH und ΔS beide positiv. Bei 25 °C ist ΔH größer als $T\Delta S$, ΔG ist positiv, die Reaktion läuft nicht ab. Bei 300 °C ist $T\Delta S$ = +75,95 kJ und für ΔG ergibt sich ein negativer Wert, die Reaktion läuft ab (unter der Annahme, dass sich ΔH und ΔS nicht mit der Temperatur ändern, was weitgehend erfüllt ist).

Die Werte in Tab. 21.2 beziehen sich auf die Differenzen der freien Enthalpien zwischen Produkten und Reaktanden bei 25 °C und 101,3 kPa. In einigen Fällen (insbesondere bei Reaktion c) läuft die Reaktion jedoch nicht vollständig ab, weil sich ein Gleichgewichtszustand einstellt, dessen freie Enthalpie niedriger liegt als die der Produkte. Aus den Daten können deshalb keine Schlüsse darüber gezogen werden, wie vollständig eine Reaktion abläuft. Hierzu bedarf es der Betrachtung von Gleichgewichtszuständen (Abschnitt 21.7, S. 332).

Tab. 21.3 gibt eine Übersicht, unter welchen Bedingungen eine Reaktion freiwillig abläuft.



Gesellschaft Deutscher Chemiker

Willard Gibbs
* 1839 New Haven/Connecticut
† 1903 New Haven

Tab. 21.2 Thermodynamische Daten für einige chemische Reaktionen bei 25° C und 101,3 kPa (Werte in kJ/mol).

		ΔH	$-(T\Delta S)$	$= \Delta G$
a	$H_2(g) + Br_2(l) \rightarrow 2\,HBr(g)$	−72,47	− (+34,02)	= −106,49
b	$2\,H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,H_2O(l)$	−571,70	− (−97,28)	= −474,42
c	$Br_2(l) + Cl_2(g) \rightarrow 2\,BrCl(g)$	+29,37	− (+31,17)	= −1,80
d	$2\,Ag_2O(s) \rightarrow 4\,Ag(s) + O_2(g)$	+61,17	− (+39,50)	= +21,67

Tab. 21.3 Einfluss der Vorzeichen von ΔH und ΔS auf den freiwilligen Ablauf einer Reaktion.

ΔH	ΔS	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	Reaktion läuft
−	+	−	stets freiwillig ab
+	−	+	nicht freiwillig ab
−	−	− bei niedrigem T + bei hohem T	bei niedrigen Temperaturen freiwillig, bei hohen Temperaturen nicht
+	+	+ bei niedrigem T − bei hohem T	bei hohen Temperaturen freiwillig, bei niedrigen Temperaturen nicht

Tab. 21.4 Freie Standard-Bildungsenthalpien für einige Verbindungen bei 25° C.

Verbindung	ΔG_f^0 /(kJ · mol^{-1})
AgCl(s)	–109,70
Al_2O_3(s)	–1576,41
$BaCO_3$(s)	–1138,9
BaO(s)	–528,4
$CaCO_3$(s)	–1128,76
CaO(s)	–604,2
$Ca(OH)_2$(s)	–896,76
CH_4(g)	–50,79
C_2H_2(g)	+209,20
C_2H_4(g)	+68,12
C_2H_6(g)	–32,89
C_6H_6(l) (Benzol)	+129,66
CO(g)	–137,28
CO_2(g)	–394,38
Fe_2O_3(s)	–741,0
HBr(g)	–53,22
HCl(g)	–95,27
HF(g)	–270,7
HI(g)	+1,30
H_2O(g)	–228,61
H_2O(l)	–237,19
H_2S(g)	–33,0
NaCl(s)	–384,05
NH_3(g)	–16,7
NO(g)	+86,69
NO_2(g)	+51,84
SO_2(g)	–300,37
ZnO(s)	–318,19

21.5 Freie Standard-Enthalpien

Die freie Standard-Reaktionsenthalpie, mit dem Symbol ΔG^0 bezeichnet, ist die freie Reaktionsenthalpie für einen Vorgang, der bei Normdruck (101,3 kPa) stattfindet und bei dem Reaktanden im Standardzustand in Produkte im Standardzustand verwandelt werden. Der Wert ΔG^0 für eine Reaktion kann aus freien Standard-Bildungsenthalpien berechnet werden, in der gleichen Art wie ΔH^0-Werte aus den Standard-Bildungsenthalpien (Abschnitt 5.6, S. 65). Tabellierte Werte gelten meist für 25 °C.

Die **freie Standard-Bildungsenthalpie** ΔG_f^0 für eine Verbindung ist als die freie Reaktionsenthalpie definiert, wenn 1 mol der Verbindung aus den Elementen in ihren Standardzuständen entsteht. Nach dieser Definition ist die freie Standard-Bildungsenthalpie für jedes Element in seinem Standard-Zustand gleich Null. Der Wert ΔG^0 für eine Reaktion ist gleich der Summe der ΔG_f^0-Werte der Produkte minus der Summe der ΔG_f^0-Werte der Reaktanden. Einige Werte sind in Tab. 21.4 angegeben.

Beispiel 21.3

Wie groß ist ΔG^0 für die Reaktion

$$2\,NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,NO_2(g)?$$

$$\Delta G^0 = 2\,\Delta G_f^0(NO_2) - 2\,\Delta G_f^0(NO)$$

$$= 2 \cdot 51{,}84 - 2 \cdot 86{,}69\ \text{kJ/mol} \qquad \text{(Werte aus Tab. 21.4)}$$

$$= -69{,}70\ \text{kJ/mol}$$

21.6 Absolute Entropien

Zufuhr von Wärme erhöht die molekulare Unordnung in einer Substanz. Die Entropie einer Substanz nimmt mit der Temperatur zu. Die Entropie einer perfekten kristallinen Substanz beim absoluten Nullpunkt kann als Null angenommen werden. Diese Aussage wird zuweilen auch als der **dritte Hauptsatz der Thermodynamik** bezeichnet und wurde 1906 von Walther Nernst formuliert. Die Entropie eines Gases, einer gefrorenen Lösung oder eines Kristalls mit Baufehlern ist auch bei 0 K nicht gleich Null.

Auf der Basis des dritten Hauptsatzes können absolute Entropien aus Werten der Wärmekapazität berechnet werden. Die **absolute Standard-Entropie** S^0 einer Substanz ist die Entropie der Substanz in ihrem Standardzustand bei 101,3 kPa. In Tab. 21.5 sind einige Werte für 25 °C aufgeführt. Die **Standard-Reaktionsentropie** ΔS^0 einer Reaktion ist gleich der Summe der absoluten Entropien der Produkte minus der Summe der absoluten Entropien der Reaktanden. Man beachte: die absolute Entropie eines Elements ist nicht gleich Null, und die absolute Entropie einer Verbindung entspricht nicht der Entropieänderung bei der Bildung der Verbindung aus den Elementen.

Beispiel 21.4

Wie groß ist die Standard-Reaktionsentropie ΔS^0 und die freie Standard-Bildungsenthalpie ΔG_f^0 für die Bildung von einem Mol HgO(s) aus den Elementen? ΔH_f^0(HgO) = –90,7 kJ/mol; S^0-Werte siehe Tab. 21.5.

$$Hg(l) + \tfrac{1}{2}\,O_2(g) \rightarrow HgO(s)$$

$$\Delta S^0 = S^0(HgO) - S^0(Hg) - \tfrac{1}{2}\,S^0(O_2)$$

$$= (72{,}0 - 77{,}4 - \tfrac{1}{2} \cdot 205{,}0)\ \text{J/(mol K)} = -107{,}9\ \text{J/(mol K)}$$

$$\Delta G_f^0 = \Delta H_f^0 - T\Delta S^0$$

$$= -90{,}7\ \text{kJ/mol} - (298{,}2\ \text{K})\,(-0{,}1079\ \text{kJ/(mol K)}) = -58{,}5\ \text{kJ/mol}$$

Viele Probleme können durch die Verwendung von ΔS^0-Werten (berechnet aus S^0-Werten, Tab. 21.5), ΔH_f^0-Werten (Tab. 5.1, S. 66) und ΔG_f^0-Werten (Tab. 21.4) gelöst werden. Eine Reihe von typischen Aufgaben kann näherungsweise gelöst werden, wenn man annimmt, dass die Werte für ΔH und ΔS unabhängig von der Temperatur sind. Diese Annahme ist in der Regel gut erfüllt.

Beispiel 21.5

Für die Reaktion

$$NH_4Cl(s) \rightarrow NH_3(g) + HCl(g)$$

ist $\Delta S^0 = 285\,J/(mol\,K)$, $\Delta H^0 = 177\,kJ/mol$ und $\Delta G^0 = 91{,}9\,kJ/mol$ bei 25 °C. Verläuft die Reaktion freiwillig bei 25 °C? Wie groß ist ΔG^0 bei 500 °C (unter der Annahme, dass ΔH und ΔS temperaturunabhängig sind)? Verläuft die Reaktion freiwillig bei 500 °C?

Da ΔG^0 bei 25 °C positiv ist, läuft die Reaktion bei dieser Temperatur nicht ab (die umgekehrte Reaktion liefe ab).

Bei 500 °C (773 K) gilt:

$$\Delta G^0_{773} = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$
$$= 177\,kJ/mol - 773\,K \cdot 0{,}285\,kJ/(mol\,K)$$
$$= -43\,kJ/mol$$

Bei 500 °C läuft die Reaktion ab. Dies Ergebnis ist typisch für endotherme Zersetzungsreaktionen; sie laufen bei höheren Temperaturen ab.

Beispiel 21.6

Für die Verdampfung von Methanol

$$H_3COH(l) \rightleftarrows H_3COH(g)$$

ist $\Delta H^0 = 37{,}4\,kJ/mol$ und $\Delta S^0 = 111\,J/(mol\,K)$ bei 25 °C und 101,3 kPa. Das System ist im Gleichgewicht, wenn $\Delta G^0 = 0$; die zugehörige Temperatur entspricht dem normalen Siedepunkt von Methanol. Welcher ist der normale Siedepunkt von Methanol? ΔH^0 und ΔS^0 seien als temperaturunabhängig angenommen.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = 0$$
$$37{,}4\,kJ/mol - T \cdot 0{,}111\,kJ/(mol\,K) = 0$$
$$T = \frac{37{,}4\,kJ/mol}{0{,}111\,kJ/(mol\,K)} = 337\,K$$

Der normale Siedepunkt ist demnach 337 – 273 = 64 °C. Der tatsächliche Wert ist 64,96 °C. Die geringe Abweichung rührt daher, dass sich ΔH^0 und ΔS^0 geringfügig mit der Temperatur ändern.

Abgesehen von der Berechnung aus ΔH^0 und ΔS^0-Werten können ΔG^0-Werte auch auf zwei andere Arten bestimmt werden, nämlich aus Gleichgewichtskonstanten (nächster Abschnitt) und aus elektrochemischen Messungen (Abschnitt 22.8, S. 349). Die Ergebnisse aus den drei Bestimmungsmethoden stimmen völlig überein.

Tab. 21.5 Absolute Entropien für einige Elemente und Verbindungen bei 25 °C und 101,3 kPa.

Substanz	S^0 /(J · mol^{-1} K^{-1})
Ag(s)	42,72
AgCl(s)	96,11
Al(s)	28,3
Al_2O_3(s)	51,00
Br_2(l)	152,3
C(Graphit)	5,69
Ca(s)	41,6
$CaCO_3$(s)	92,9
CaO(s)	39,8
$Ca(OH)_2$(s)	76,1
CH_4(g)	186,2
C_2H_2(g)	200,8
C_2H_4(g)	219,5
C_2H_6(g)	229,5
Cl_2(g)	223,0
CO(g)	197,9
CO_2(g)	213,6
F_2(g)	203,3
Fe(s)	27,2
Fe_2O_3(s)	90,0
H_2(g)	130,6
HBr(g)	198,5
HCl(g)	186,7
HF(g)	173,5
HI(g)	206,3
Hg(l)	77,4
HgO(s)	72,0
H_2O(g)	188,7
H_2O(l)	69,96
H_2S(g)	205,6
I_2(s)	116,7
N_2(g)	191,5
Na(s)	51,0
NaCl(s)	72,38
NH_3(g)	192,5
NO(g)	210,6
NO_2(g)	240,5
O_2(g)	205,03
SO_2(g)	248,5

$$G = G^0 + RT \ln a \qquad (21.11)$$

Aktivität a eines idealen Gases beim Druck p kPa:

$$a = \frac{p}{101{,}3\ \text{kPa}} \qquad (21.12)$$

Aktivität einer Lösung der Konzentration c mol/L:

$$a = f \frac{c}{\text{mol L}^{-1}}$$

f = Aktivitätskoeffizient (vgl. S. 296)

Aktivität einer Reinsubstanz im Standardzustand:
$a = 1$

21.7 Gleichgewicht und freie Reaktionsenthalpie

Die freie Enthalpie G einer Substanz in einem beliebigen Zustand hängt mit der freien Standard-Enthalpie G^0 über Gleichung (21.11) zusammen. Dabei ist a die Aktivität der Substanz, d. h. ihre effektive Konzentration. Die Aktivität einer reinen Substanz im Standardzustand ist $a = 1$ und $G = G^0$. Der Standardzustand für ein ideales Gas ist sein Zustand bei 101,3 kPa; wenn das Gas einen Druck von 50,65 kPa hat, ist seine Aktivität 0,5. Für einen gelösten Stoff ist sein Standardzustand eine Lösung mit einer Konzentration von 1 mol/L, wenn man von Abweichungen vom idealen Verhalten absieht; Abweichungen vom idealen Verhalten können mit Aktivitätskoeffizienten korrigiert werden (s. S. 296). Der Standardzustand eines reinen Feststoffs oder einer reinen Flüssigkeit ist sein Zustand unter Normdruck (101,3 kPa).

Die Änderung der freien Enthalpie im Verlaufe einer Reaktion kann mit Gleichung (21.11) berechnet werden, wobei an die Stelle von a ein Reaktionsquotient tritt, wie wir ihn vom Massenwirkungsgesetz kennen. Das logarithmische Glied in Gleichung (21.11) ist ein Korrekturglied, um aus dem Wert ΔG^0 den Wert ΔG unter den jeweiligen Zustandsbedingungen zu berechnen.

Für die Reaktion

$$a\,\text{A} + e\,\text{E} \rightleftarrows x\,\text{X} + z\,\text{Z}$$

ist die freie Reaktionsenthalpie

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a^x(\text{X}) \cdot a^z(\text{Z})}{a^a(\text{A}) \cdot a^e(\text{E})} \qquad (21.13)$$

Im Gleichgewichtszustand ist $\Delta G = 0$:

$$0 = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a^x(\text{X}) \cdot a^z(\text{Z})}{a^a(\text{A}) \cdot a^e(\text{E})}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (K = \text{Gleichgewichtskonstante}) \qquad (21.14)$$

Bei 25 °C (298,15 K) gilt:

$$\Delta G^0 = -[8{,}314 \cdot 10^{-3}\ \text{kJ/(mol K)} \cdot 298{,}15\ \text{K}] \cdot \ln K$$

$$= -2{,}479 \cdot \ln K\ \ \text{kJ/mol} \qquad (21.15)$$

Beispiel 21.7

Wie groß ist K_p bei 25 °C für die Reaktion $2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftarrows 2\,SO_3(g)$?

$\Delta G_f^0(SO_2) = -300{,}4$ kJ/mol; $\Delta G_f^0(SO_3) = -370{,}4$ kJ/mol

$$\Delta G^0 = 2\,\Delta G_f^0(SO_3) - 2\,\Delta G_f^0(SO_2)$$

$$= 2 \cdot (-370{,}4) - 2 \cdot (-300{,}4)\ \text{kJ/mol} = -140{,}0\ \text{kJ/mol}$$

Mit Gleichung (21.15):

$$\Delta G^0 = -2{,}479 \ln K\ \text{kJ/mol}$$

$$\ln K = \frac{-140{,}0\ \text{kJ/mol}}{-2{,}479\ \text{kJ/mol}} = 56{,}47$$

$$\frac{a^2(SO_3)}{a^2(SO_2) \cdot a(O_2)} = K = e^{56{,}47} = 3{,}36 \cdot 10^{24}$$

Die erhaltenen Zahlenwerte für die Gleichgewichtskonstanten bei Rechnungen dieser Art hängen von der Definition der Standardzustände ab, die ihrerseits in den Aktivitätswerten Eingang finden. Will man in der Gleichgewichtskonstanten Partialdrücke in kPa angeben, so ist nach Gleichung (21.12) von Aktivitäten auf Partialdrücke umzurechnen:

$$\frac{p^2(SO_3)/(101{,}3\ \text{kPa})^2}{[p^2(SO_2)/(101{,}3\ \text{kPa})^2]\ [p(O_2)/(101{,}3\ \text{kPa})]} = K$$

$$K_p = \frac{p^2(SO_3)}{p^2(SO_2)\cdot p(O_2)} = \frac{K}{101{,}3\ \text{kPa}} = \frac{3{,}36\cdot 10^{24}}{101{,}3\ \text{kPa}} = 3{,}32\cdot 10^{22}\ \text{kPa}^{-1}$$

Bei 25 °C ist für die Reaktion

$$N_2O_4(g) \rightleftarrows 2\,NO_2(g) \qquad \Delta G^0 = 5{,}40\ \text{kJ/mol}$$

Wegen des positiven ΔG^0-Wertes könnte man annehmen, dass die Reaktion nicht nach rechts abläuft. Dies trifft jedoch nicht zu. Wenn wir mit Gleichung (21.14) und (21.12) die Gleichgewichtskonstante bei 25 °C berechnen, ergibt sich:

$$\frac{p^2(NO_2)}{p(N_2O_4)} = K_p = 11{,}5\ \text{kPa}$$

Im Gleichgewicht ist N_2O_4 somit teilweise dissoziiert. In Abb. 21.2 ist die freie Enthalpie bei 25 °C und 101,3 kPa gegen den Anteil des dissoziierten N_2O_4 aufgetragen. Der Punkt A entspricht der freien Standard-Enthalpie von 1 mol N_2O_4, Punkt B derjenigen von 2 mol NO_2. Punkte auf der Kurve dazwischen geben freie Enthalpien von Gemischen aus N_2O_4 und NO_2 wieder. Absolutwerte der freien Enthalpien sind nicht bekannt, deshalb ist auf der Ordinate keine Zahlenskala angegeben. Die Differenzen der freien Enthalpien können jedoch berechnet werden und die Kurve stellt diese richtig dar.

Im Punkt E hat die Kurve ein Minimum; bei der zugehörigen Zusammensetzung, nämlich wenn 16,6% des N_2O_4 dissoziiert sind, herrscht Gleichgewicht. Die Differenz der freien Standardenthalpie von 2 mol NO_2 (Punkt B) und der von 1 mol N_2O_4 (Punkt A) entspricht dem Wert ΔG^0 = +5,40 kJ/mol für die Reaktion. Für den Übergang von 1 mol N_2O_4 (Punkt A) zum Gleichgewichtsgemisch (Punkt E) ist jedoch ΔG = –0,84 kJ/mol; N_2O_4 wird also dissoziieren bis sich das Gleichgewicht eingestellt hat.

Nach dem Diagramm kann das Gleichgewicht von beiden Seiten erreicht werden. Für die Bildung des Gleichgewichtsgemisches (Punkt E) aus 2 mol NO_2 (Punkt B) ist ΔG = –6,24 kJ/mol. Negative ΔG-Werte, ausgehend von Punkt A oder Punkt B, zeigen, dass sich das Gleichgewicht von beiden Seiten her freiwillig einstellt.

Aussagen über den freiwilligen Ablauf einer Reaktion auf der Basis von ΔG^0-Werten erfordern Sorgfalt. Gleichgewichtskonstanten K für verschiedene Werte von ΔG^0 sind in Tab. 21.6 zusammengestellt. Ein großer *negativer* Wert von ΔG^0 ergibt einen sehr großen Zahlenwert für K; die Reaktion läuft praktisch vollständig von links nach rechts ab. Bei einem großen *positiven* Wert für ΔG^0 ist K extrem klein, die Reaktion läuft praktisch vollständig von rechts nach links ab. Bei kleinen Beträgen von ΔG^0 liegt das Gleichgewicht weder weit links noch weit rechts, die Reaktion läuft in keiner Richtung vollständig ab.

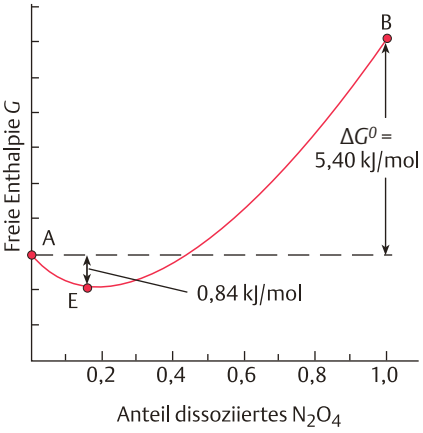


Abb. 21.2 **Freie Enthalpie eines Systems,** in dem die äquivalente Menge zu 1 mol N_2O_4 als Gleichgewichtsgemisch $N_2O_4(g) \rightleftarrows 2\,NO_2(g)$ vorliegt (25 °C und 101,3 kPa)

Tab. 21.6 **Werte für die Gleichgewichtskonstante K bei verschiedenen Werten von ΔG^0 gemäß Gleichung (21.14) bei 25 °C.**

ΔG^0 /(kJ · mol^{-1})	K
–200	$1{,}1\cdot 10^{35}$
–100	$3{,}3\cdot 10^{17}$
–50	$5{,}7\cdot 10^{8}$
–25	$2{,}4\cdot 10^{4}$
–5	7,5
0	1,0
5	0,13
25	$4{,}2\cdot 10^{-5}$
50	$1{,}7\cdot 10^{-9}$
100	$3{,}0\cdot 10^{-18}$
200	$9{,}3\cdot 10^{-36}$

Für das Verdampfungsgleichgewicht einer reinen Flüssigkeit X entspricht der Dampfdruck p der Gleichgewichtskonstanten:

$$X(l) \rightleftarrows X(g) \qquad p(X) = K_p$$

Gemäß Gleichung (21.16) gilt für die Dampfdrücke p_1 und p_2 derselben Flüssigkeit bei zwei verschiedenen Temperaturen T_1 und T_2:

$$\ln\frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_v}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \qquad (21.17)$$

Dabei ist ΔH_v die mittlere Verdampfungsenthalpie (Abschnitt 11.7, S. 176) im betrachteten Temperaturbereich. Die **Clausius-Clapeyron-Gleichung** (21.17) ist nützlich, um Aussagen zur Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks innerhalb nicht allzu großer Temperaturbereiche zu machen.

21.8 Temperaturabhängigkeit von Gleichgewichtskonstanten

Aus Gleichung (21.14) kann man eine Beziehung ableiten, aus welcher die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K folgt. Wir nehmen dabei an, dass sich ΔH^0 und ΔS^0 mit der Temperatur nicht ändern. Bei einer Temperatur T_1 möge die Gleichgewichtskonstante K_1 und die freie Reaktionsenthalpie ΔG_1 sein. Desgleichen mögen K_2 und ΔG_2 die Werte bei einer anderen Temperatur T_2 sein. Aus Gleichung (21.9) (S. 328) und (21.14) (S. 332) folgt:

$$\Delta H^0 - T_1\Delta S^0 = -RT_1 \ln K_1 \qquad \Delta H^0 - T_2\Delta S^0 = -RT_2 \ln K_2$$

$$\Delta S^0 = R\ln K_1 + \frac{\Delta H^0}{T_1} \qquad \Delta S^0 = R\ln K_2 + \frac{\Delta H^0}{T_2}$$

$$R\ln K_1 + \frac{\Delta H^0}{T_1} = R\ln K_2 + \frac{\Delta H^0}{T_2}$$

$$R\ln K_2 - R\ln K_1 = \frac{\Delta H^0}{T_1} - \frac{\Delta H^0}{T_2}$$

$$\ln\frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^0}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \qquad (21.16)$$

Weil ΔH^0 und ΔS^0 nicht völlig unabhängig von der Temperatur sind, ist Gleichung (21.16) nur näherungsweise erfüllt. Wenn der betrachtete Temperaturbereich nicht zu groß ist, erhält man jedoch zuverlässige Ergebnisse bei Verwendung eines Mittelwerts für ΔH^0.

Gleichung (21.16) ist ein quantitativer Ausdruck für das Prinzip des kleinsten Zwanges. Wenn $T_2 > T_1$, dann ist die Differenz $1/T_1 - 1/T_2$ positiv. Ist ΔH negativ, so ist die rechte Seite der Gleichung negativ und damit muss $K_1 > K_2$ sein. Für eine exotherme Reaktion ($\Delta H < 0$) ist somit bei der niedrigeren Temperatur T_1 die Gleichgewichtskonstante K_1 größer: das Gleichgewicht liegt weiter rechts, je niedriger die Temperatur ist.

Beispiel 21.8

Für die Reaktion

$$CO_2(g) + H_2(g) \rightleftarrows CO(g) + H_2O(g)$$

ist $K_p = 0{,}63$ bei 700 °C und $K_p = 1{,}66$ bei 1000 °C.
a. Welchen Wert hat ΔH im betrachteten Temperaturbereich?
b. Wie groß ist K_p bei 800 °C?

a. $T_1 = 973$ K, $K_1 = 0{,}63$; $T_2 = 1273$ K, $K_2 = 1{,}66$

Nach Gleichung (21.16) gilt:

$$\ln\frac{1{,}66}{0{,}63} = \frac{\Delta H^0}{R}\left(\frac{1}{973\,\text{K}} - \frac{1}{1273\,\text{K}}\right)$$

$$\Delta H^0 = \frac{\ln\frac{1{,}66}{0{,}63}\cdot 8{,}314\,\text{J/(mol K)}}{\frac{1}{973\,\text{K}} - \frac{1}{1273\,\text{K}}} = 3{,}33\cdot 10^4\,\text{J/mol}$$

b. $T_1 = 973$ K; $K_1 = 0{,}63$; $T_2 = 1073$ K

$$\ln\frac{K_2}{0{,}63} = \frac{3{,}33\cdot 10^4\,\text{J/mol}}{8{,}314\,\text{J/(mol K)}}\left(\frac{1}{973\,\text{K}} - \frac{1}{1073\,\text{K}}\right) = 0{,}383$$

$$\frac{K_2}{0{,}63} = 1{,}47$$

$$K_2 = 0{,}92$$

Übungsaufgaben

(Lösungen s. S. 650)

21.1 Was ist der Unterschied zwischen innerer Energie und Enthalpie?

21.2 Bei einer Verbrennung von 1,000 g Ethanol, $H_5C_2OH(l)$, in einem Bombenkalorimeter werden bei 25 °C 29,62 kJ Wärme freigesetzt. Die Reaktionsprodukte sind $CO_2(g)$ und $H_2O(l)$.

a. Wie groß ist die Reaktionsenergie?
b. Wie groß ist die Standard-Reaktionsenthalpie für die Verbrennung von Ethanol?

21.3 Bei der Verbrennung von Octan, $C_8H_{18}(l)$, zu $CO_2(g)$ und $H_2O(l)$ bei 25 °C ist ΔH^0 = –5470,71 kJ/mol. Wie groß ist die Reaktionsenergie?

21.4 Bei der Verbrennung von Ethen, $C_2H_4(g)$, zu $CO_2(g)$ und $H_2O(l)$ bei 25 °C ist ΔH^0 = –1410,8 kJ/mol. Wie groß ist die Reaktionsenergie?

21.5 Für die Reaktion

$3\,NO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow 2\,HNO_3(l) + NO(g)$

ist ΔH^0 = –71,53 kJ/mol. Wie groß ist ΔU^0?

21.6 Bei der Reaktion

$Ca_3P_2(s) + 6\,H_2O(l) \rightarrow 3\,Ca(OH)_2(s) + 2\,PH_3(g)$

ist ΔH_0 = –721,70 kJ/mol. Wie groß ist ΔU^0?

21.7 Bei der Reaktion

$CaNCN(s) + 3\,H_2O(l) \rightarrow CaCO_3(s) + 2\,NH_3(g)$

ist ΔU^0 = –261,75 kJ/mol. Verwenden Sie Werte aus Tab. 5.1 (S. 66) zur Berechnung der Bildungsenthalpie von Calciumcyanamid, CaNCN(s).

21.8 Berechnen Sie ΔG^0 mit Hilfe von Werten aus Tab. 21.4 (S. 330) für folgende hypothetische Reaktionen:

a. $SO_2(g) + H_2(g) \rightarrow H_2S(g) + O_2(g)$
b. $SO_2(g) + 3\,H_2(g) \rightarrow H_2S(g) + 2\,H_2O(l)$

Welche der beiden Reaktionen sollte bei 25 °C ablaufen?

21.9 Kann folgende Reaktion bei 25 °C ablaufen?

$SF_6(g) + 8\,HI(g) \rightarrow H_2S(g) + 6\,HF(g) + 4\,I_2(s)$

Verwenden Sie Werte aus Tab. 21.4 (S. 330) und den Wert $\Delta G_f^0(SF_6,g)$ = –992 kJ/mol.

21.10 Werden $BF_3(g)$ und $BCl_3(l)$ bei 25 °C mit Wasser gemäß folgender Gleichung reagieren (X = F oder Cl)?

$BX_3 + 3\,H_2O(l) \rightarrow H_3BO_3(aq) + 3\,HX(aq)$

$\Delta G_f^0(H_3BO_3,aq)$ = –963,32 kJ/mol
$\Delta G_f^0(HF,aq)$ = –276,48 kJ/mol
$\Delta G_f^0(HCl,aq)$ = –131,17 kJ/mol
$\Delta G_f^0(H_2O,l)$ = –237,19 kJ/mol
$\Delta G_f^0(BF_3,g)$ = –1093,28 kJ/mol
$\Delta G_f^0(BCl_3,l)$ = –379,07 kJ/mol

21.11

a. Bildet sich Sauerstofffluorid, $OF_2(g)$, spontan aus den Elementen bei 25 °C?
b. Kann sich $OF_2(g)$ aus Fluor und Ozon (O_3) nach folgender Reaktion bilden?

$3\,F_2(g) + O_3(g) \rightarrow 3\,OF_2(g)$

$\Delta G_f^0(OF_2,g)$ = 40,6 kJ/mol

$\Delta G_f^0(O_3,g)$ = 163,43 kJ/mol

21.12 Für die Reaktion

$HCO_2H(l) \rightarrow CO(g) + H_2O(l)$

ist ΔH^0 = 15,79 kJ/mol und ΔS^0 = 215,27 J/(mol K). Wie groß ist ΔG^0? Zersetzt sich Ameisensäure (HCO_2H) spontan bei 25 °C?

21.13 Für die Reaktion

$2\,CHCl_3(l) + O_2(g) \rightarrow 2\,COCl_2(g) + 2\,HCl(g)$

ist ΔH^0 = –366 kJ/mol und ΔS^0 = 340 J/(mol K). Wie groß ist ΔG^0? Verläuft die Bildung des giftigen Gases Phosgen ($COCl_2$) aus Chloroform ($CHCl_3$) freiwillig bei 25 °C?

21.14 Für die Reaktion

$C_2H_4(g) + H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g)$

ist ΔH^0 = –136,98 kJ/mol

a. Berechnen Sie ΔG^0 mit Hilfe von Werten aus Tab. 21.4 (S. 330)
b. Welcher Wert für ΔS^0 ergibt sich aus ΔG^0 und ΔH^0?
c. Welcher Wert für ΔS^0 ergibt sich aus den Werten von Tab. 21.5 (S. 331)?

21.15 Wie groß ist die freie Standard-Bildungsenthalpie für $PH_3(g)$?

$\Delta H_f^0(PH_3,g)$ = 9,25 kJ/mol
$S^0(PH_3,g)$ = 210,0 J/(mol K)
$S^0(P_4,s)$ = 177,6 J/(mol K)
$S^0(H_2,g)$ = 130,6 J/(mol K)

21.16 Graphit ist der Standardzustand für Kohlenstoff; S^0(Graphit) = 5,694 J/(mol K). Für Diamant ist ΔH_f^0 = 1,895 kJ/mol und ΔG_f^0 = 2,866 kJ/mol. Wie groß ist die absolute Entropie S^0 für Diamant? In welcher Kohlenstoff-Modifikation ist die Ordnung größer?

21.17 Für die Reaktion

$PCl_5(g) \rightarrow PCl_3(g) + Cl_2(g)$

ist bei 25 °C ΔH^0 = 92,5 kJ/mol und ΔS^0 = 182 J/(mol K).

a. Wie groß ist ΔG^0 bei 25 °C? Läuft die Reaktion spontan ab?
b. Wie groß ist ΔG bei 300 °C? Läuft die Reaktion bei dieser Temperatur spontan ab? (Nehmen Sie an, dass ΔH und ΔS temperaturunabhängig seien).

21.18 Für die Reaktion

$CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$

ist bei 25 °C ΔH^0 = 178 kJ/mol und ΔS^0 = 160 J/(mol K).

a. Wie groß ist ΔG^0 bei 25 °C? Läuft die Reaktion spontan ab?
b. Wie groß ist ΔG^0 bei 1000 °C? Läuft die Reaktion bei 1000 °C spontan ab? (Nehmen Sie an, dass ΔH und ΔS temperaturunabhängig seien).

21.19 Für die Verdampfung von Ammoniak, $NH_3(l)$, ist ΔH = 23,3 kJ/mol und ΔS = 97,2 J/(mol K). Welcher ist der normale Siedepunkt von Ammoniak?

21.20 Welcher ist der normale Siedepunkt von *n*-Hexan, $C_6H_{14}(l)$? Für die Verdampfung ist ΔH = 29,6 kJ/mol und ΔS = 86,5 J/(mol K).

21.21 Berechnen Sie die absolute Entropie S^0 für $SO_2Cl_2(l)$ mit Hilfe der Reaktion

$SO_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow SO_2Cl_2(l)$
$\Delta H_f^0(SO_2Cl_2,l) = -389{,}1$ kJ/mol
$\Delta G_f^0(SO_2Cl_2,l) = -313{,}8$ kJ/mol

Die Werte für SO_2 und Cl_2 finden sich in Tab. 5.1 (S. 66), Tab. 21.4 (S. 330) und Tab. 21.5 (S. 331).

21.22 Für die Verdampfung von Brom, $Br_2(l) \rightarrow Br_2(g)$, ist ΔG^0 = 3,14 kJ/mol bei 25 °C. Die absoluten Entropien bei 25 °C sind $S^0(Br_2,g)$ = 245,3 J/(mol K) und $S^0(Br_2,l)$ = 152,3 J/(mol K)

a. Wie groß ist die Verdampfungsenthalpie bei 25 °C?
b. Wie groß ist K_p bei 25 °C?
c. Welchen Dampfdruck hat Brom bei 25 °C?
d. Welchen Dampfdruck hat Brom bei 35 °C?

21.23 Für $ZnCO_3(s)$ ist ΔG_f^0 = −731,36 kJ/mol. Verwenden Sie Werte aus Tab. 21.4 (S. 330) um K_p für die Reaktion

$ZnCO_3(s) \rightleftarrows ZnO(s) + CO_2(g)$

zu bestimmen.

21.24 Für $SO_3(g)$ ist ΔG_f^0 = −370,37 kJ/mol. Verwenden Sie Werte aus Tab. 21.4, um K_p für die Reaktion

$SO_2(g) + NO_2(g) \rightleftarrows SO_3(g) + NO(g)$

zu bestimmen.

21.25 Für Harnstoff, $OC(NH_2)_2(s)$, ist ΔG_f^0 = −197,15 kJ/mol. Verwenden Sie Werte aus Tab. 21.4, um K_p für die Reaktion

$CO_2(g) + 2\,NH_3(g) \rightleftarrows OC(NH_2)_2(s) + H_2O(g)$

zu bestimmen.

21.26 Für das Gleichgewicht

$CH_3CO_2H(aq) \rightleftarrows H^+(aq) + CH_3CO_2^-(aq)$

ist $K_S = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$ mol/L bei 25 °C. Wie groß ist ΔG^0?

21.27 Für die Reaktion

$N_2(g) + O_2(g) \rightleftarrows 2\,NO(g)$

ist $K_p = 4{,}08 \cdot 10^{-4}$ bei 2000 K und $K_p = 3{,}60 \cdot 10^{-3}$ bei 2500 K.

a. Wie groß ist ΔH^0 im betrachteten Temperaturbereich?
b. Wie groß ist K_p bei 2250 K?

21.28 Für die Reaktion

$NiO(s) + CO(g) \rightleftarrows Ni(s) + CO_2(g)$

ist $K_p = 4{,}54 \cdot 10^{-4}$ bei 936 K und $K_p = 1{,}58 \cdot 10^{-3}$ bei 1125 K.

a. Wie groß ist ΔH^0 im betrachteten Temperaturbereich?
b. Wie groß ist K_p bei 1050 K?

21.29 Für die Reaktion

$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftarrows 2\,NH_3(g)$

ist $K_p = 1{,}56 \cdot 10^{-8}$ kPa^{-2} und ΔH^0 = −32,6 kJ/mol bei 400 °C. Wie groß ist K_p bei 450 °C?

22 Elektrochemie

Zusammenfassung

Ein *elektrischer Strom* ist ein Fluss von elektrischer Ladung. In Metallen sind Elektronen die *Ladungsträger*, bei der elektrolytischen Leitung sind es Ionen, die sich in Schmelzen oder Lösungen von Salzen bewegen. In einer elektrochemischen Zelle wandern die Kationen zur Kathode und die Anionen zur Anode. An den Elektroden finden chemische Reaktionen statt: An der *Kathode* werden die Kationen *reduziert*, an der *Anode* erfolgt Oxidation der *Anionen*.

Bei der *Elektrolyse* nutzt man die genannten Vorgänge, um bestimmte chemische Umwandlungen zu erzielen. Die umgesetzten Stoffmengen hängen von der Elektrizitätsmenge ab, die durch die Elektrolysezelle fließt. Die elektrische Ladung von einem Mol Elektronen beträgt F = 96485 C und wird die *Faraday-Konstante* genannt. Die stöchiometrischen Verhältnisse bei elektrochemischen Reaktionen ergeben sich aus chemischen Reaktionen in der Zelle und den dabei umgesetzten elektrischen Ladungen.

In einer *galvanischen Zelle* werden Redoxreaktionen zur Erzeugung von elektrischem Strom ausgenutzt. Die Halbreaktion der Oxidation und die Halbreaktion der Reduktion laufen an verschiedenen Elektroden ab und die Elektronenübertragung erfolgt über den äußeren Stromkreis. Die *elektromotorische Kraft* (EMK, ΔE) der Zelle wird in Volt gemessen und ist ein Maß für die Tendenz zum Ablauf der Zellenreaktion; sie steht in Beziehung zur *freien Reaktionsenthalpie:*

$$\Delta G = -nF\Delta E$$

Die elektromotorische Kraft einer Zelle kann als Differenz von zwei Halbzellenpotenzialen angesehen werden. Die Halbzellenpotenziale oder *Reduktionspotenziale* werden auf einer Skala gemessen, für deren Nullpunkt das Potenzial der *Norm-Wasserstoffelektrode* festgelegt wurde. *Normalpotenziale* E^0 sind die Halbzellenpotenziale, wenn alle beteiligten Spezies im Standardzustand vorliegen. Die nach zunehmenden Werten geordnete Tabelle der Normalpotenziale wird die *Spannungsreihe* genannt. Je positiver das Normalpotenzial eines Metalls ist, desto edler ist es. Mit Hilfe der Normalpotenziale können Potenziale von galvanischen Elementen berechnet werden, können die Stärken von Oxidations- und Reduktionsmitteln bewertet werden, können Voraussagen gemacht werden, ob eine Redoxreaktion freiwillig abläuft, und es können Gleichgewichtskonstanten berechnet werden, gemäß

$$\Delta E^0 = (RT/nF) \ln K.$$

Die elektromotorische Kraft einer galvanischen Zelle hängt von der Temperatur und den Konzentrationen der beteiligten Stoffe ab. Die *Nernst-Gleichung* dient zur Berechnung der Potenziale, wenn keine Standardbedingungen vorliegen:

$$\Delta E = \Delta E^0 - (2{,}303\ RT/nF) \lg Q$$

wobei Q der Reaktionsquotient ist (Produkt der Aktivitäten der Produkte durch Produkt der Aktivitäten der Edukte). Wegen der Konzentrationsabhängigkeit der Reduktionspotenziale können *Konzentrationsketten* aufgebaut werden, deren Halbzellen gleicher Art sind, aber unterschiedliche Konzentrationen haben. Bei einem *p*H-Meter wird das Potenzial einer Elektrode gemessen, deren Potenzial von $c(H^+)$ abhängt. Bei der *potenziometrischen Titration* wird die Konzentration einer Ionensorte mit Hilfe einer Elektrode ermittelt, deren Potenzial von dieser Konzentration abhängt. Unter Berücksichtigung möglicher *Überspannungen* kann man mit Hilfe von Potenzialen voraussagen, welche Reaktionen bei der Elektrolyse ablaufen. Zur Elektrolyse muss eine Spannung angelegt werden, die dem Zellenpotenzial entgegengesetzt und im Betrag größer als dieses ist.

Übersicht

22.1 **Elektrischer Strom** · *338*
22.2 **Elektrolytische Leitung** · *339*
22.3 **Elektrolyse** · *340*
22.4 **Stöchiometrische Gesetze bei der Elektrolyse** · *341*
22.5 **Galvanische Zellen** · *343*
22.6 **Die elektromotorische Kraft** · *344*
22.7 **Elektrodenpotenziale** · *345*
22.8 **Freie Reaktionsenthalpie und elektromotorische Kraft** · *349*
22.9 **Konzentrationsabhängigkeit des Potenzials** · *351*
22.10 **Potenziometrische Titration** · *355*
22.11 **Elektrodenpotenziale und Elektrolyse** · *355*
22.12 **Korrosion und Korrosionsschutz** · *356*
22.13 **Elektrochemische Herstellung von nanostrukturierten Materialien** · *357*
22.14 **Galvanische Zellen für den praktischen Gebrauch** · *358*
22.15 **Brennstoffzellen** · *360*

Übungsaufgaben · *361*

Schlüsselworte (s. Glossar)

Elektrolytische Leitung
Elektrode
Anode
Kathode

Elektrolyse
Faraday-Gesetz
Silber-Coulombmeter

Galvanische Zelle
Daniell-Element
Halbzelle
Salzbrücke

Elektromotorische Kraft
Normalpotenzial
Norm-Wasserstoffelektrode

Reduktionspotenzial
Spannungsreihe
Edle und unedle Metalle

Nernst-Gleichung
Konzentrationskette

Potenziometrische Titration
Bezugselektrode

Lokalelement
Überspannung

Irreversible und reversible Zellen
Brennstoffzelle

Elektrische Maßeinheiten:

Für das Potenzial *E*: Volt (V)
Stromstärke *I*: Ampère (A)
Ladung: Coulomb (C)
Widerstand *R*: Ohm (Ω)
Leitfähigkeit: Siemens (S)
Beziehungen zwischen elektrischen Maßeinheiten:
1 A = 1 C/s
1 Ω = 1 V/A
1 S = 1 Ω^{-1}
1 J = 1 VC

Die *Korrosion* von Eisen ist ein elektrochemischer Prozess. An einer Stelle der Oberfläche, dem anodischen Bereich, wird Eisen oxidiert, während an einer anderen Stelle, dem kathodischen Bereich, Sauerstoff zu OH^--Ionen reduziert wird. Im Kontakt mit einem edleren Metall bildet sich ein *Lokalelement*, das eine Beschleunigung der Korrosion bewirkt. Der Kontakt mit einem unedleren Metall verhindert die Korrosion des Eisens; zum Schutz von Eisengegenständen dienen deshalb *Opferanoden* aus unedlen Metallen.

Durch anodische Oxidation von Aluminium kann man *mesoporöses Aluminiumoxid* herstellen. In Silicium lassen sich mikrometergroße Poren durch photoelektrochemische Oxidation in Flusssäure erzeugen.

Leclanché-Element, Alkali-Mangan-Zelle, Zn-Ag_2O-Zelle, Bleiakkumulator, Nickel-Metallhydrid-Zelle und *Lithium-Ionen-Zelle* sind galvanische Elemente für den praktischen Gebrauch. *Brennstoffzellen* dienen zur direkten Umwandlung von Verbrennungsenergie in elektrische Energie.

Die Elektrochemie befasst sich in erster Linie mit Oxidations-Reduktions-Vorgängen. Von besonderer Bedeutung sind dabei die Zusammenhänge zwischen chemischen Prozessen und der elektrischen Energie. Mit Hilfe von chemischen Reaktionen kann in **galvanischen Zellen** elektrische Energie gewonnen werden. Umgekehrt kann bei der **Elektrolyse** elektrische Energie dazu dienen, chemische Umwandlungen hervorzurufen. Durch das Studium elektrochemischer Prozesse wird das Verständnis von Redox-Systemen vertieft.

22.1 Elektrischer Strom

Ein elektrischer Strom ist ein Fluss von elektrischer Ladung. In Metallen sind Elektronen die Träger des elektrischen Stromes; man spricht von **metallischen Leitern**. In Metallen hält sich eine bewegliche Wolke von Elektronen, das Elektronengas, zwischen den weitgehend fixierten Positionen von Metall-Atomen auf (Abschnitt 9.9; S. 146). Werden an einem Ende eines Metalldrahtes Elektronen hineingedrückt, so schieben diese die Elektronen im Draht vor sich her, und am anderen Ende des Drahtes treten Elektronen aus. Elektrische Neutralität bleibt gewahrt, denn die Zahl der pro Zeiteinheit eintretenden und austretenden Elektronen ist gleich.

Der „Druck“ mit dem die Elektronen in den Draht gezwungen werden, wird elektrische Spannung oder **elektrisches Potenzial** genannt; es wird in Volt (V) gemessen. Die Einheit für die elektrische *Ladung* („Ladungsmenge“, „Elektrizitätsmenge“) ist das **Coulomb** (C). Die *Stromstärke* wird in **Ampère** (A) gemessen; 1 Ampère entspricht dem Fluss von 1 Coulomb pro Sekunde. Um eine Ladung von 1 Coulomb gegen ein Potenzial von 1 Volt zu bewegen, muss eine Energie von 1 Joule aufgebracht werden: 1 J = 1 V · C.

Metalle setzen dem Stromfluss einen Widerstand entgegen, der mit den Schwingungen der Metall-Atome um ihre Gitterpunkte zusammenhängt; die schwingenden Atome behindern die Elektronen in ihrer Bewegung. Bei steigender Temperatur nimmt die thermische Schwingung zu und mit ihr der elektrische Widerstand. Je größer der Widerstand, desto höher ist das benötigte Potenzial, um eine bestimmte Stromstärke aufrechtzuerhalten. Nach dem Ohmschen Gesetz ist $E = R \cdot I$ wenn E das Potenzial, R der Widerstand und I die Stromstärke ist.

22.2 Elektrolytische Leitung

Beim elektrischen Stromfluss durch Elektrolyte wird die Ladung durch Ionen getragen. Der Strom kann nur fließen, wenn sich die Ionen bewegen können. Die elektrolytische Leitung erfolgt deshalb in erster Linie in Lösungen von Elektrolyten oder in geschmolzenen Salzen. Dabei treten stets chemische Veränderungen der beteiligten Ionen auf.

Betrachten wir die Vorgänge am Beispiel des Stromflusses durch eine Schmelze von Natriumchlorid (Abb. 22.1). In die Schmelze tauchen zwei inerte Elektroden (d. h. Elektroden, die selbst keine Veränderung erfahren). Eine Spannungsquelle drückt Elektronen in die linke Elektrode, die deshalb als negativ geladen angesehen werden kann und **Kathode** genannt wird. Aus der rechten, positiven Elektrode, der **Anode,** werden Elektronen abgezogen. Im elektrischen Feld zwischen den Elektroden werden die positiven Na^+-Ionen (Kationen) von der negativ geladenen Kathode angezogen und die negativen Cl^--Ionen (Anionen) werden von der positiv geladenen Anode angezogen. Bei der elektrolytischen Leitung bewegen sich die Ionen in zwei entgegengesetzte Richtungen; die Kationen wandern zur Kathode, die Anionen zur Anode.

Damit der Ladungstransport über die Grenzfläche zwischen der festen Kathode und dem flüssigen Elektrolyt erfolgen kann, muss eine chemische Spezies im Elektrolyten Elektronen aus der Kathode übernehmen und somit reduziert werden. An der Anode muss eine andere Spezies Elektronen abgeben und somit oxidiert werden. In unserem Beispiel nehmen die Na^+-Ionen an der Kathode Elektronen auf und werden zu Natrium-Atomen reduziert. Chlorid-Ionen werden an der Anode zu Chlor-Atomen oxidiert; die Chlor-Atome vereinigen sich dann zu Cl_2-Molekülen. Die Begriffskonventionen sind in Tab. 22.1 zusammengefasst. Der Gesamtvorgang wird **Elektrolyse** genannt.

Das abgeschiedene Natrium ist bei der Temperatur der Salzschmelze flüssig und hat eine geringere Dichte als diese; es schwimmt auf und kann über eine Rinne abgeschöpft werden. An der Anode entweicht Chlorgas. Dieser Vorgang wird zur Herstellung von elementarem Natrium und Chlor angewandt; zur technischen Durchführung siehe Abb. 29.7 (S. 452).

Da die Na^+-Ionen zu Natrium-Metall und die Cl^--Ionen zu Chlorgas umgesetzt werden, kann der Vorgang nur so lange anhalten, bis der Vorrat an Na^+- und Cl^--Ionen erschöpft ist, d. h. bis alles Natriumchlorid in seine Elemente zerlegt worden ist.

Die elektrolytische Leitung hängt von der Beweglichkeit der Ionen ab. Faktoren, welche die Beweglichkeit behindern, verursachen eine Erhöhung des elektrischen Widerstands. Zu diesen Faktoren gehören interionische Anziehungskräfte, Solvatation von Ionen und die Viskosität der Flüssigkeit. Da eine Temperaturerhöhung diesen Faktoren entgegenwirkt, nimmt der Widerstand mit steigender Temperatur ab.

Die Elektrolytflüssigkeit bleibt jederzeit elektrisch neutral. Die gesamte positive Ladung der Kationen ist stets genauso groß wie die gesamte negative Ladung der Anionen.

Tab. 22.1 Konventionen zu Elektrodenprozessen.

	Kathode	Anode
angezogene Ionen	Kationen	Anionen
Richtung des Elektronenflusses	in die Zelle	aus der Zelle
Halbreaktion	Reduktion	Oxidation
Pole bei Elektrolyse	–	+
Pole bei galvanischer Zelle	+	–

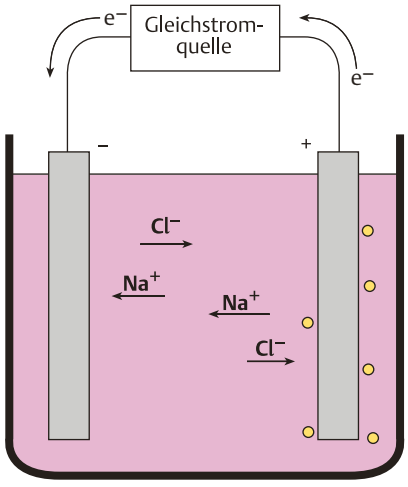


Abb. 22.1 Versuchsanordnung zur Elektrolyse von geschmolzenem Natriumchlorid.

Kathoden-Prozess: $Na^+ + e^- \rightarrow Na$

Anoden-Prozess: $Cl^- \rightarrow Cl + e^-$; $2\,Cl \rightarrow Cl_2$

Gesamtvorgang:

$$2\,NaCl(l) \xrightarrow{\text{Elektrolyse}} 2\,Na(l) + Cl_2(g)$$

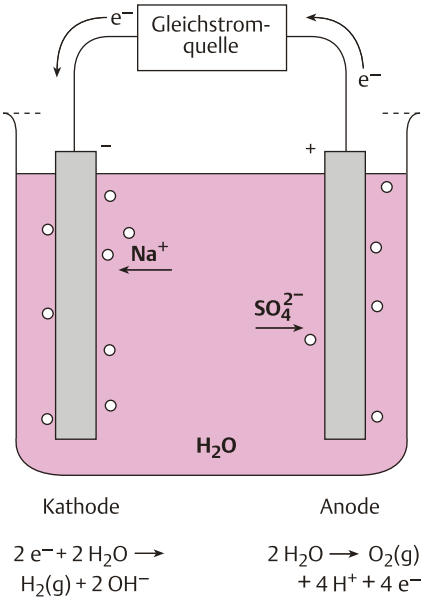


Abb. 22.2 Versuchsanordnung zur Elektrolyse einer wässrigen Na_2SO_4-Lösung.

22.3 Elektrolyse

Durch Elektrolyse von geschmolzenem Natriumchlorid werden metallisches Natrium und Chlorgas technisch hergestellt. Auf die gleiche Art werden andere reaktionsfähige Metalle wie Kalium und Calcium hergestellt. Diese Metalle kann man nicht durch Elektrolyse in wässriger Lösung erhalten, weil Wasser an den Elektrodenprozessen beteiligt ist.

Bei der Elektrolyse einer wässrigen Lösung von Natriumsulfat wandern die Na^+-Ionen zur Kathode und die SO_4^{2-}-Ionen zur Anode (Abb. 22.2). In sehr geringer Konzentration sind in der Lösung außerdem H_3O^+- und OH^--Ionen aus der Eigendissoziation des Wassers vorhanden. Trotz ihrer geringen Konzentration lassen sich diese Ionen leichter entladen. An der Kathode werden nicht die Na^+-Ionen, sondern die H_3O^+-Ionen (kurz: H^+-Ionen) entladen; es scheidet sich Wasserstoffgas ab. Die H^+-Ionen werden durch weitere Dissoziation von Wasser im Bereich der Kathode nachgeliefert, wobei außerdem OH^--Ionen entstehen, die dann in Richtung der Anode wandern.

Die Oxidation der SO_4^{2-}-Ionen an der Anode findet nicht ohne weiteres statt. Vielmehr werden die OH^--Ionen des Wassers oxidiert, wobei Sauerstoff entsteht. Durch weitere Dissoziation von Wasser im Bereich der Anode werden OH^--Ionen nachgeliefert, wobei außerdem H^+-Ionen entstehen, die in Richtung zur Kathode wandern. Die zur Kathode wandernden H^+-Ionen und die zur Anode wandernden OH^--Ionen neutralisieren sich unter Bildung von Wasser. Insgesamt wird nur Wasser in seine Elemente zerlegt, in Wasserstoff, der sich an der Kathode abscheidet, und Sauerstoff, der sich an der Anode abscheidet.

Bei der Elektrolyse einer wässrigen Lösung von NaCl wird das Anion des Elektrolyten entladen, das Kation jedoch nicht. An der Kathode werden H^+-Ionen entladen, Wasserstoff wird abgeschieden und außerdem bilden sich OH^--Ionen. An der Anode werden die Cl^--Ionen entladen und Chlorgas scheidet sich ab. Die Na^+-Ionen bleiben unverändert in der Lösung. In dem Maß, wie die Cl^--Ionen aus der Lösung entfernt werden, bilden sich die OH^--Ionen, und am Schluss enthält die Lösung nur noch Na^+- und OH^--Ionen. Durch Eindampfen der Lösung wird festes Natriumhydroxid erhalten. Der Prozess dient zur technischen Herstellung von Wasserstoff, Chlor und Natriumhydroxid.

Bei der Elektrolyse einer wässrigen Kupfer(II)-sulfat-Lösung zwischen inerten Elektroden (siehe rechte Hälfte von Abb. 22.4, S. 342) erfolgt der Ladungstransport in der Lösung durch Cu^{2+}- und SO_4^{2-}-Ionen, von denen jedoch nur die Kationen entladen werden. Der Anodenprozess ist der gleiche wie bei der Natriumsulfat-Lösung. Bei der Elektrolyse einer Kupfer(II)-chlorid-Lösung werden sowohl die Kationen wie die Anionen des Kupferchlorids entladen. Es wird Kupfer-Metall und Chlorgas abgeschieden.

Die Elektroden selbst können auch an Elektrodenreaktionen beteiligt sein. Bei der Elektrolyse einer wässrigen $CuSO_4$-Lösung zwischen Kupfer-Elektroden (Abb. 22.3) werden an der Kathode die Cu^{2+}-Ionen zu Kupfer-Metall reduziert. Von den drei möglichen Anodenreaktionen

$$2\,SO_4^{2-} \rightarrow S_2O_8^{2-} + 2\,e^-$$
$$H_2O \rightarrow \tfrac{1}{2}\,O_2(g) + 2\,H^+ + 2\,e^-$$
$$Cu(s) \rightarrow Cu^{2+} + 2\,e^-$$

läuft die letztere ab. Das Kupfer der Anode wird oxidiert und geht in Form von Cu^{2+}-Ionen in Lösung. Im Ganzen geht somit Kupfer der Anode in Lösung, während an der Kathode Kupfer abgeschieden wird. Der Vorgang wird bei der elektrolytischen Raffination von Rohkupfer aus der Verarbeitung von Kupfererzen angewandt. Das Rohkupfer (Cu-Gehalt ca. 95 %) dient als Anode; die in Lösung gegangenen Cu^{2+}-Ionen werden durch die Lösung zur Kathode transportiert, wo sich reines Kupfer abscheidet. Silber wird auf die gleiche Art gereinigt. Zur elektrolytischen Abscheidung von Silberüberzügen auf andere Metalle

Elektrolyse einer Na_2SO_4-Lösung:

Kathoden-Prozess:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^- \quad \text{2x}$$
$$2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow H_2(g)$$
$$2\,H_2O + 2\,e^- \rightarrow H_2(g) + 2\,OH^-$$

Anoden-Prozess:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^- \quad \text{2x}$$
$$2\,OH^- \rightarrow \tfrac{1}{2}\,O_2(g) + H_2O + 2\,e^-$$
$$H_2O \rightarrow \tfrac{1}{2}\,O_2(g) + 2\,H^+ + 2\,e^-$$

Gesamtreaktion an Kathode und Anode:

$$\text{Kathode } 2\,H_2O + 2\,e^- \rightarrow H_2(g) + 2\,OH^-$$
$$\text{Anode } H_2O \rightarrow \tfrac{1}{2}\,O_2(g) + 2\,H^+ + 2\,e^-$$
$$H_2O \rightarrow H_2(g) + \tfrac{1}{2}\,O_2(g)$$

Elektrolyse einer NaCl-Lösung:

Kathoden-Prozess:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^- \quad \text{2x}$$
$$2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow H_2(g)$$
$$2\,H_2O + 2\,e^- \rightarrow H_2(g) + 2\,OH^-$$

Anoden-Prozess:

$$2\,Cl^- \rightarrow Cl_2(g) + 2\,e^-$$

Gesamtreaktion:

$$2\,H_2O + 2\,Na^+ + 2\,Cl^- \rightarrow H_2(g) + Cl_2(g) + 2\,Na^+ + 2\,OH^-$$

Elektrolyse einer $CuSO_4$-Lösung:

$$\text{Kathode } 2\,e^- + Cu^{2+} \rightarrow Cu(s)$$
$$\text{Anode } H_2O \rightarrow \tfrac{1}{2}\,O_2(g) + 2\,H^+ + 2\,e^-$$
$$Cu^{2+} + H_2O \rightarrow Cu(s) + \tfrac{1}{2}\,O_2(g) + 2\,H^+$$

Elektrolyse einer $CuCl_2$-Lösung:

$$\text{Kathode } 2\,e^- + Cu^{2+} \rightarrow Cu(s)$$
$$\text{Anode } 2\,Cl^- \rightarrow Cl_2(g) + 2\,e^-$$
$$Cu^{2+} + 2\,Cl^- \rightarrow Cu(s) + Cl_2(g)$$

(„galvanisches Versilbern“) dienen Silber-Anoden; die Kathode ist der zu versilbernde Gegenstand.

22.4 Stöchiometrische Gesetze bei der Elektrolyse

Die quantitativen Zusammenhänge bei der Elektrolyse wurden erstmals 1832 und 1833 von Michael Faraday beschrieben. Zu deren Verständnis betrachten wir die Halbreaktionen, die an den Elektroden stattfinden. Bei der Reaktion von Na^+-Ionen an der Kathode in einer NaCl-Schmelze wird ein Elektron pro Na^+-Ion benötigt, um ein Na-Atom zu erhalten. Um ein Mol Natrium-Metall abzuscheiden, wird ein Mol Elektronen benötigt. Die elektrische Ladung von einem Mol Elektronen beträgt F = 96485 Coulomb; diese Zahl ist die **Faraday-Konstante**.

Während an der Kathode ein Mol Elektronen zugeführt wird, wird an der Anode ein Mol Elektronen abgezogen; ein Mol Cl^--Ionen wird entladen, wobei ein halbes Mol Cl_2-Moleküle gebildet wird.

Allgemein gilt: Werden 96485 Coulomb durch die Elektrolysezelle geleitet, so wird an jeder Elektrode die Stoffmenge von 1 Äquivalent umgesetzt *(Faraday-Gesetz)*.

Bei der anodischen Oxidation von OH^--Ionen gilt zum Beispiel: 4 mol OH^--Ionen reagieren unter Bildung von 1 mol O_2-Gas und 2 mol H_2O, wenn eine Elektrizitätsmenge von 4F durch die Elektrolysezelle geleitet wird.

Beispiel 22.1

Wie viel Kupfer scheidet sich ab, wenn ein Strom von 0,750 A 10 Minuten lang durch eine wässrige $CuSO_4$-Lösung geleitet wird?

Die Elektrizitätsmenge L ergibt sich aus der Stromstärke I und der Zeit t:

$$L = I \cdot t = 0{,}750\ \text{A} \cdot 600\ \text{s} = 450\ \text{C}$$

An der Kathode werden z = 2 mol Elektronen zur Entladung von 1 mol Cu^{2+}-Ionen benötigt. Mit L = 96485 C wird die molare Äquivalentmasse Kupfer, $M(\frac{1}{2}\,\text{Cu}) = \frac{1}{2} \cdot 63{,}5\ \text{g/mol}$, abgeschieden; mit L = 450 C sind es:

$$m(\text{Cu}) = M(\tfrac{1}{2}\,\text{Cu}) \cdot \frac{L}{F} = \frac{1}{2} \cdot 63{,}5\ \text{g/mol} \cdot \frac{450\ \text{C}}{96485\ \text{C/mol}} = 0{,}148\ \text{g}$$

Beispiel 22.2

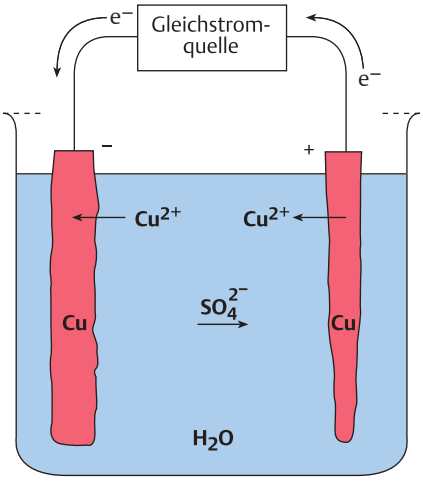
a. Welches Volumen O_2(g) wird bei dem Versuch von Beispiel 22.1 unter Normbedingungen erhalten?

b. Wenn die Lösung in der Elektrolysezelle ein Volumen von 100 mL hat, wie groß ist dann die H^+(aq)-Konzentration am Ende der Elektrolyse? Es sei angenommen, dass sich das Volumen der Lösung nicht ändert und dass die Anodenreaktion folgende ist:

$$2\,H_2O \rightarrow 4\,H^+(aq) + O_2(g) + 4\,e^-$$

a. Zum Abscheiden von 1 mol O_2 werden z = 4 mol Elektronen benötigt. Das molare Äquivalentvolumen bei Normbedingungen ist deshalb $V_m(\frac{1}{4}\,O_2) = \frac{1}{4} \cdot 22{,}4\ \text{L/mol}$.

$$V(O_2) = \frac{L}{F} \cdot V_m(\tfrac{1}{4}\,O_2) = \frac{450\ \text{C}}{96485\ \text{C/mol}} \cdot \frac{22{,}4\ \text{L/mol}}{4} = 0{,}0261\ \text{L}$$



$2e^- + Cu^{2+} \longrightarrow Cu(s)$ $\quad$ $Cu(s) \longrightarrow Cu^{2+} + 2e^-$

Abb. 22.3 Elektrolyse von wässriger Kupfer(II)-sulfat-Lösung zwischen Kupferelektroden.

$4\,OH^- \rightarrow O_2(g) + 2\,H_2O + 4\,e^-$

$L = n(O_2) \cdot z \cdot F = n(O_2) \cdot 4 \cdot 96485\text{C}$

$n(O_2)$ = abgeschiedene Stoffmenge O_2

Faraday-Konstante:

F = 96485 C/mol

= $6{,}022 \cdot 10^{23}\ \text{mol}^{-1} \cdot 1{,}6022 \cdot 10^{-19}$ C

= Avogadro-Konstante mal Elementarladung

Faraday-Gesetz:

$$m = \frac{M}{z} \cdot \frac{L}{F}$$

m = abgeschiedene Masse

$\frac{M}{z}$ = molare Äquivalentmasse

L = Elektrizitätsmenge

Gesellschaft Deutscher Chemiker

Michael Faraday
* 1791 Newington Butts/England
† 1867 Hampton Court/England

AKG Berlin

Luigi Galvani
* 1737 Bologna
† 1798 Bologna

b. Nach der Reaktionsgleichung entsteht 1 mol H^+-Ionen pro Mol Elektronen.

$$n(H^+) = \frac{L}{F} = \frac{450\,C}{96485\,C/mol} = 0{,}00466\ mol$$

In den 100 mL Lösung ist somit

$$c(H^+) = \frac{0{,}00466\ mol}{0{,}1\,L} = 0{,}0466\ mol/L$$

Abb. 22.4 zeigt zwei in Serie geschaltete Elektrolysezellen. Wenn in der einen Zelle Silbernitrat elektrolysiert wird, scheidet sich metallisches Silber an der Kathode ab: $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag(s)$. Wiegt man die Kathode vor und nach dem Versuch aus, so kann man die abgeschiedene Silbermenge und damit die durchgeflossene Elektrizitätsmenge ermitteln. Bei Durchfluss von 96485 Coulomb scheidet sich 1 Äquivalent Silber ab, d. h. $M(\frac{1}{1}Ag) = 107{,}868\ g/mol$; für ein Coulomb sind es:

$$\frac{107{,}868\ g/mol}{96485\ C/mol} = 1{,}118\ mg/C$$

Durch beide Zellen fließt die gleiche Elektrizitätsmenge. Durch Einbau eines in Serie geschalteten **Silber-Coulombmeters** lässt sich die bei der Elektrolyse verbrauchte Elektrizitätsmenge bestimmen.

Beispiel 22.3

Welche Kupfermasse wird bei der Elektrolyse von $CuSO_4$ abgeschieden, wenn gleichzeitig 1,00 g Ag in einem in Serie geschalteten Silber-Coulombmeter abgeschieden werden? Wie lange dauert der Vorgang, wenn die Stromstärke 1,60 A beträgt?

$$L = \frac{m(Ag)}{1{,}118\ mg/C} = \frac{1000\ mg}{1{,}118\ mg/C} = 894{,}5\ C$$

$$m(Cu) = M(\tfrac{1}{2}Cu) \cdot \frac{L}{F} = \tfrac{1}{2} \cdot 63{,}5\ g/mol \cdot \frac{894{,}5\ C}{96485\ C/mol} = 0{,}294\ g$$

$$t = \frac{L}{I} = \frac{894{,}5\ C}{1{,}60\ A} = 559{,}1\ s = 9{,}32\ min$$

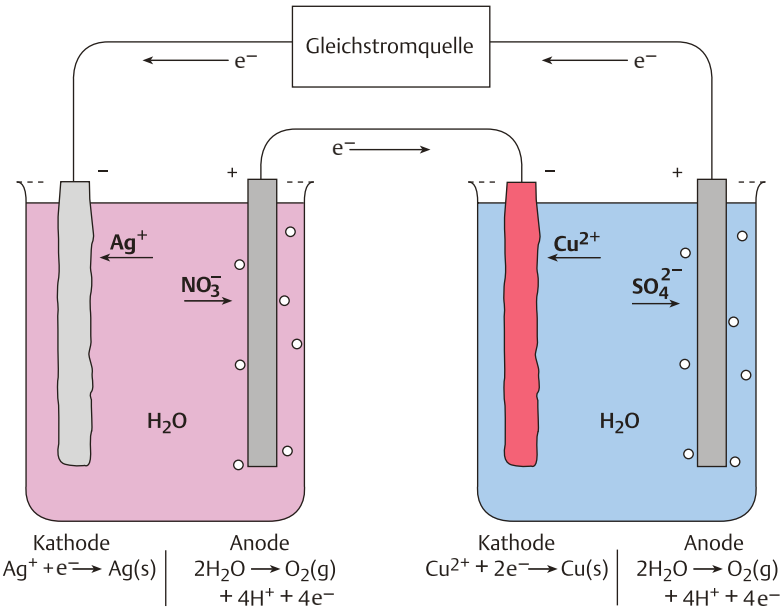


Abb. 22.4 Silber-Coulombmeter, in Serie geschaltet mit einer Elektrolysezelle.

22.5 Galvanische Zellen

Eine Zelle, die als elektrische Stromquelle dient, wird **galvanische Zelle** oder voltaische Zelle oder galvanisches Element genannt. Luigi Galvani (1780) und Alessandro Volta (1800) waren die ersten, die mit der Umwandlung von chemischer in elektrische Energie experimentiert haben.

Die Reaktion von Zink-Metall mit Kupfer(II)-Ionen in wässriger Lösung ist ein Beispiel für eine spontane Reaktion, bei der Elektronen übertragen werden. Man kann sich die Reaktion nicht nur in zwei Halbreaktionen zerlegt denken, sondern man kann die Halbreaktionen tatsächlich räumlich getrennt an den Elektroden einer galvanischen Zelle ablaufen lassen.

Bei der in Abb. 22.5 gezeigten Versuchsanordnung wird diese Reaktion ausgenutzt, um einen elektrischen Strom zu erzeugen. Die Halbzelle auf der linken Seite besteht aus einer Zink-Elektrode, die in eine $ZnSO_4$-Lösung taucht. Die rechte Halbzelle besteht aus einer Kupfer-Elektrode in einer $CuSO_4$-Lösung. Die beiden Halbzellen sind durch eine poröse Wand getrennt, die eine Vermischung der Lösungen verhindert, aber den Durchtritt von Ionen gestattet. Diese spezielle galvanische Zelle wird auch Daniell-Zelle oder Daniell-Element genannt.

Wenn die beiden Elektroden über einen Draht elektrisch leitend miteinander verbunden werden, fließen Elektronen von der Zink-Elektrode zur Kupfer-Elektrode. An der Zink-Elektrode wird Zink-Metall zu Zink-Ionen oxidiert. Die dabei entstehenden Elektronen verlassen die galvanische Zelle durch diese Elektrode, die deshalb auch Minuspol oder Anode genannt wird (an der Anode findet immer die Oxidation statt; vgl. Tab. 22.1, S. 339). Die Elektronen fließen durch den Draht zur Kupfer-Elektrode, wo sie die Reduktion von Kupfer(II)-Ionen zu Kupfer-Metall bewirken. Kupfer scheidet sich auf dieser Elektrode ab, durch welche die Elektronen in die galvanische Zelle einfließen und die Pluspol oder Kathode genannt wird.

Außerhalb der Zelle fließen die Elektronen vom Minus- zum Pluspol. Innerhalb der Zelle erfolgt der Stromfluss durch Ionenbewegung, und zwar müssen die Anionen (SO_4^{2-}) von der Kathode zur Anode und die Kationen in umgekehrter Richtung wandern. Von der Anode werden Zn^{2+}-Ionen an die Lösung abgegeben, Elektronen bleiben im Metall zurück. Zum Ausgleich der zusätzlichen positiven Ladung im Bereich um die Anode müssen SO_4^{2-}-Ionen in Richtung Anode wandern; gleichzeitig wandern die Zn^{2+}-Ionen in Richtung Kathode. An der Kathode werden Cu^{2+}-Ionen aus der Lösung entfernt, indem sie Elektronen aus der Elektrode aufnehmen. Cu^{2+}-Ionen aus der Lösung bewegen sich in Richtung Kathode und ersetzen die verbrauchten Cu^{2+}-Ionen; anderenfalls entstünde ein Überschuss von Sulfat-Ionen um die Kathode.

Die poröse Trennwand verhindert die mechanische Vermischung der Lösungen. Wenn die Cu^{2+}-Ionen in Kontakt mit der Zink-Elektrode kämen, käme es zur direkten Übertragung von Elektronen und kein Strom würde durch den äußeren Draht fließen. Bei der normalen Funktionsweise der Zelle tritt diese Art von Kurzschluss nicht auf, da sich die Cu^{2+}-Ionen von der Zink-Elektrode wegbewegen.

Die Zelle würde auch funktionieren, wenn im Anodenraum ein anderer Elektrolyt als $ZnSO_4$ und wenn ein anderes Metall als Kupfer als Kathode dienen würde. Es müssen solche Ersatzstoffe gewählt werden, die im Anodenraum nicht mit der Zink-Elektrode und die im Kathodenraum nicht mit den Cu^{2+}-Ionen reagieren.

Daniell-Element

Halbreaktionen:

$$Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\,e^-$$
$$2\,e^- + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Cu(s)$$

Gesamtreaktion:
$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$$

AKG Berlin

Alessandro Volta
* 1745 Como
† 1827 Como

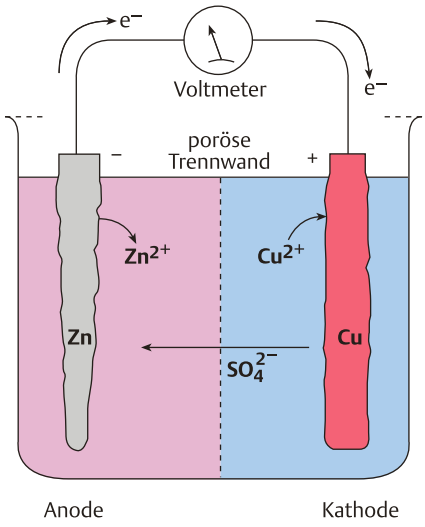


Abb. 22.5 Aufbau des Daniell-Elements.

Deutsches Museum, München

Frederic Daniell
* 1790 London
† 1845 London

Aktivität eines gelösten Stoffes:
$a = f \cdot c/(\text{mol/L})$
$f \leq 1$; für verdünnte Lösungen ist $f \approx 1$

Aktivität eines Gases mit Partialdruck p:

$$a = \frac{f}{101{,}3\,\text{kPa}} \cdot p$$

für ideale Gase ist $f = 1$

22.6 Die elektromotorische Kraft

Wenn im Daniell-Element $ZnSO_4$- und $CuSO_4$-Lösungen mit je 1 mol/L verwendet werden, kann die Zelle durch folgende Kurzschreibweise symbolisiert werden:

$$Zn(s)\,|\,Zn^{2+}(1\ \text{mol/L})\,|\,Cu^{2+}(1\ \text{mol/L})\,|\,Cu(s)$$

Dabei stellen die senkrechten Striche Phasengrenzen dar. Konventionsgemäß wird die Anode als erste genannt, alle anderen Komponenten folgen in der Reihenfolge, wie sie auf dem Weg von Anode zu Kathode anzutreffen sind.

Das elektrische Potenzial einer galvanischen Zelle nennt man **elektromotorische Kraft** (kurz: EMK); sie wird in Volt angegeben. Je größer die Tendenz zum Ablaufen der chemischen Reaktion in der Zelle ist, desto größer ist ihre elektromotorische Kraft. Sie hängt von den beteiligten Substanzen, ihren Konzentrationen und von der Temperatur ab.

Die **Standard-EMK** ΔE^0 bezieht sich auf die elektromotorische Kraft einer Zelle, in der alle Reaktanden und Produkte in ihren Standardzuständen vorliegen. ΔE^0-Werte werden üblicherweise für 25 °C angegeben. Der Standardzustand eines Feststoffs oder einer Flüssigkeit ist der reine Feststoff oder die reine Flüssigkeit. Der Standardzustand eines Gases oder eines gelösten Stoffes ist ein definierter Zustand mit einer Aktivität von 1. Abweichungen vom idealen Verhalten aufgrund von intermolekularen oder interionischen Wechselwirkungen werden durch Korrekturfaktoren, den Aktivitätskoeffizienten f berücksichtigt; siehe nebenstehende Beziehungen (vgl. auch S. 296 und 332). Im Folgenden werden wir Abweichungen vom idealen Verhalten nicht weiter berücksichtigen.

Um die elektromotorische Kraft ΔE einer Zelle zuverlässig zu messen, muss die elektrische Spannung der Zelle ihren maximal möglichen Wert aufweisen. Wenn während der Messung ein nennenswerter elektrischer Strom fließt, so misst man eine geringere Spannung wegen des inneren Widerstands in der Zelle und weil es zu Konzentrationsänderungen durch die Elektrodenreaktionen kommt. Um eine Messung ohne nennenswerten Stromfluss durchzuführen, bedient man sich eines Potenziometers. Dieses verfügt über eine veränderbare Spannungsquelle und über ein Instrument, um diese Spannung zu messen. Die Spannung des Potenziometers wird entgegen der Spannung der galvanischen Zelle geschaltet und so lange variiert, bis beide Potenziale übereinstimmen und kein Strom mehr fließt. Der so erhaltene Messwert entspricht der **reversiblen EMK** der Zelle. Die EMK des Standard-Daniell-Elements beträgt 1,10 V.

Die von einer galvanischen Zelle abgegebene elektrische Energie errechnet sich aus der elektromotorischen Kraft der Zelle mal der abgegebenen Elektrizitätsmenge (vgl. S. 338). Wenn in einem Daniell-Element ein Mol Zink und ein Mol Kupfer(II)-Ionen reagieren, wird eine Elektrizitätsmenge von $2F$ abgegeben, da jedes Zink-Atom zwei Elektronen abgibt, die von je einem Cu^{2+}-Ion aufgenommen werden. Die dabei *abgegebene* elektrische Energie W beträgt

$$W = L \cdot \Delta E = 2F \cdot \Delta E = 2 \cdot 96485\,\text{C/mol} \cdot 1{,}10\,\text{V}$$
$$= 212 \cdot 10^3\,\text{CV/mol} = 212\,\text{kJ/mol}$$

Bei der vorstehenden Berechnung wurde die reversible EMK ΔE^0 des Standard-Daniell-Elements verwendet. Der errechnete Wert von 212 kJ/mol ist die maximale Arbeit, die mit einer Zelle dieser Art geleistet werden kann. Die maximale Arbeit, die mit einer chemischen Reaktion bei konstanter Temperatur und konstantem Druck geleistet werden kann, entspricht der *Abnahme* der freien Enthalpie des Systems (vgl. Abschnitt 21.4, S. 328). Für das Standard-Daniell-Element ist somit $\Delta G = -212$ kJ/mol. Allgemein gilt

$$\Delta G = -nF\Delta E \qquad (22.1)$$

Dabei ist n die Anzahl Mol Elektronen, die bei der Reaktion umgesetzt werden, F die Faraday-Konstante und ΔE die reversible elektromotorische Kraft. Wenn die Reaktionsenthalpie mit einer Standard-EMK ΔE^0 berechnet wird, erhält sie das Symbol ΔG^0.

Die freie Reaktionsenthalpie ΔG zeigt an, in welchem Maß eine Reaktion bestrebt ist abzulaufen. Wenn Arbeit geleistet werden muss, um eine Reaktion zu vollziehen, so läuft sie nicht freiwillig ab. Nur wenn die freie Enthalpie des Systems abnimmt, d. h. wenn $\Delta G < 0$, läuft eine Reaktion freiwillig ab. Da $\Delta G = -nF\Delta E$, kann ein galvanisches Element nur dann elektrische Energie abgeben, wenn ΔE positiv ist.

Wenn die Reaktion unter Volumenvergrößerung abläuft, z. B. bei einer Gasentwicklung an einer Elektrode, so muss das System Arbeit gegen den Atmosphärendruck leisten. Diese Arbeit steht anderweitig nicht zur Verfügung; sie muss aufgebracht werden, wenn die Reaktion bei konstantem Druck ablaufen soll. Die Volumenarbeit wird bei der potenziometrischen Messung einer galvanischen Zelle nicht erfasst; nur die freie Reaktionsenthalpie, nicht die freie Reaktionsenergie ist als elektrische Energie verfügbar.

22.7 Elektrodenpotenziale

Die Vorgänge an einer Elektrode kann man sich folgendermaßen vorstellen. Wenn ein Zink-Stab in eine Lösung taucht, so gehen einzelne Zink-Ionen in Lösung, wobei die zugehörigen Valenzelektronen im Metallstab verbleiben. Zwischen den positiv geladenen Ionen in der Lösung und dem negativ geladenen Metallstab baut sich ein elektrisches Potenzial auf, das der weiteren Auflösung von Zink-Ionen entgegenwirkt. Einzelne Zink-Ionen werden wieder von der Kathode aufgenommen. Wenn die Anzahl der pro Zeiteinheit in Lösung gehenden und die aus der Lösung an das Metall zurückkehrenden Ionen übereinstimmt, hat sich an der Elektrode ein Gleichgewicht eingestellt und zwischen Metallstab und Lösung besteht ein definiertes Potenzial. Die Gleichgewichtslage und damit das Potenzial hängt von der Konzentration der Zn^{2+}-Ionen in der Lösung und von der Temperatur ab.

Der Überschuss von Elektronen im Zink-Stab bewirkt einen „Elektronendruck“; durch einen angeschlossenen Draht können die Elektronen abgeleitet werden. An einer Kupfer-Elektrode spielt sich der gleiche Vorgang ab; Kupfer ist jedoch weniger leicht oxidierbar; die Zahl der in Lösung gehenden Cu^{2+}-Ionen ist geringer, im Metall ist der Elektronenüberschuss und damit der „Elektronendruck“ geringer. Wird die Zink-Elektrode mit der Kupfer-Elektrode elektrisch leitend verbunden, so fließen Elektronen von der Seite des höheren zur Seite des niedrigeren „Elektronendrucks“, d. h. vom Zink- zum Kupfer-Stab. Das vermehrte Angebot von Elektronen im Kupfer-Stab zieht Cu^{2+}-Ionen aus der Lösung an, die sich am Kupfer-Stab abscheiden.

Das Potenzial zwischen Metallstab und Lösung ist ein quantitatives Maß für den „Elektronendruck“ im Metallstab. Sein absoluter Wert kann nicht gemessen werden, weil dazu eine zweite Halbzelle notwendig ist, deren Potenzial auch nicht bekannt ist. Man kann jedoch das relative Potenzial zu einer Referenzelektrode messen.

Als Referenzelektrode dient die **Norm-Wasserstoff-Elektrode**. Sie besteht aus Wasserstoffgas, das bei einem Druck von 101,3 kPa eine Platin-Elektrode umspült, die in eine Säure-Lösung mit einer H^+(aq)-Ionenaktivität von $a(H^+) = 1$ eingetaucht ist. In Abb. 22.6 ist eine Norm-Wasserstoff-Elektrode über eine Salzbrücke mit einer Standard-Kupfer-Elektrode verbunden. Eine Salzbrücke ist ein Rohr, das mit einer konzentrierten Salzlösung gefüllt ist (meist KCl), die die Stromleitung zwischen den Halbzellen besorgt aber ein Vermischen der Lösungen der Halbzellen verhindert (Vermischung von Ionen erfolgt allenfalls an den Eintauchstellen der Salzbrücke). Die Zelle in Abb. 22.6 kann wie folgt symbolisiert werden:

$$Pt|H_2|H^+||Cu^{2+}|Cu$$

Die **freie Reaktionsenthalpie** ΔG kann aus den Kenngrößen einer elektrochemischen Reaktion berechnet werden (n = Anzahl umgesetzte Mol Elektronen, F = Faraday-Konstante, ΔE = reversible EMK):

$$\Delta G = -nF\Delta E \qquad (22.1)$$

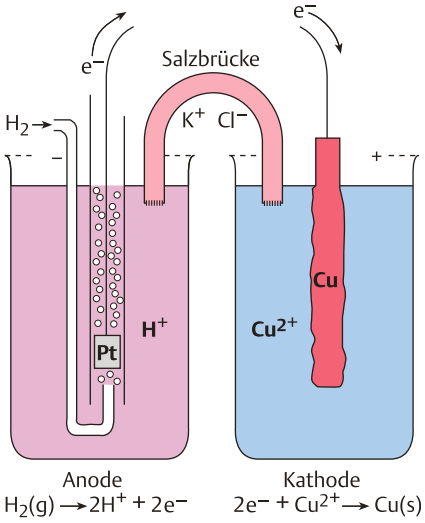


Abb. 22.6 Galvanisches Element aus einer Norm-Wasserstoff-Elektrode und einer $Cu^{2+}|Cu$-Elektrode.

Der Doppelstrich kennzeichnet die Salzbrücke. Die Wasserstoff-Elektrode ist die Anode, die Kupfer-Elektrode ist die Kathode, die elektromotorische Kraft beträgt 0,34 V.

Für die Norm-Wasserstoff-Elektrode wurde willkürlich das Elektrodenpotenzial E^0 = 0,00 Volt festgelegt. Die elektromotorische Kraft einer Standard-Elektrode gegen die Norm-Wasserstoff-Elektrode heißt **Normalpotenzial** (oder Standardpotenzial); es wird mit dem Symbol E^0 bezeichnet. Das Normalpotenzial der $Cu^{2+}|Cu$-Elektrode ist E^0 = +0,34 *V*. Das Vorzeichen zeigt an, dass die Kupfer-Elektrode der Pluspol (Kathode) im Vergleich zur Wasserstoff-Elektrode ist. Ein *positives* Vorzeichen bezieht sich somit auf eine Elektrode, bei der im Vergleich zur Norm-Wasserstoff-Elektrode eine *Reduktion* ($Cu^{2+} \rightarrow Cu$) freiwillig abläuft.

Um ein Normalpotenzial zu messen, ist es nicht notwendig, das Potenzial gegen eine Norm-Wasserstoff-Elektrode zu messen. Das Normalpotenzial einer $Ni^{2+}|Ni$-Elektrode kann zum Beispiel durch Messung gegen eine Kupfer-Elektrode ermittelt werden. Diese Zelle hat eine elektromotorische Kraft von 0,58 V, wobei die Nickel-Elektrode die Anode (Minuspol) ist. Die Nickel-Elektrode hat somit ein um 0,58 V negativeres Potenzial als die Kupfer-Elektrode.

In Tab. 22.2 sind einige Normalpotenziale aufgeführt; weitere Werte sind im Anhang A (S. 632) angegeben. Die Tabelle ist nach zunehmendem positiven Elektrodenpotenzial geordnet; man nennt sie die **elektrochemische Spannungsreihe**.

Abb. 22.7 illustriert die Spannungsreihe für einige Elektroden. Die elektromotorische Kraft einer beliebigen galvanischen Zelle aus zwei Standard-Elektroden ergibt sich aus der Differenz der zugehörigen Normalpotenziale. Für das Daniell-Element beträgt die EMK:

$$E^0(Cu^{2+}|Cu) - E^0(Zn^{2+}|Zn) = 0{,}34 - (-0{,}76)\ V = 1{,}10\ V$$

Für eine Zelle aus einer $Ag^+|Ag$- und einer $Ni^{2+}|Ni$-Elektrode ergibt sich:

$$E^0(Ag^+|Ag) - E^0(Ni^{2+}|Ni) = 0{,}80 - (-0{,}24)\ V = 1{,}04\ V$$

Dabei ist die Elektrode mit dem positiveren Potenzial, nämlich die Silber-Elektrode, der Pluspol. Um das richtige Vorzeichen für die elektromotorische Kraft ΔE zu erhalten, gilt $\Delta E = E^0$(Kathode) – E^0(Anode). Während die Zelle elektrischen Strom abgibt, läuft an der Kathode die Halbreaktion ab, die in Tab. 22.2 von links nach rechts formuliert ist (Reduktion); an der Anode läuft die Reaktion in umgekehrter Richtung, von rechts nach links, ab (Oxidation).

Wie das Beispiel der Wasserstoff-Elektrode zeigt, können auch mit Nichtmetallen Potenziale gemessen werden. Bei der Wasserstoff-Elektrode setzt sich Wasserstoffgas zu H^+(aq)-Ionen um, die Elektronen werden von dem umspülten Platin übernommen, das selbst nicht an der Reaktion beteiligt ist. In ähnlicher Weise können auch Potenziale anderer Spezies gemessen werden, zum Beispiel für die Reaktion $e^- + Fe^{3+}(aq) \rightarrow Fe^{2+}(aq)$, wobei ein in die Lösung tauchender Platin-Draht die Elektronen abgibt oder übernimmt.

Das Vorzeichen für das Normalpotenzial bezieht sich immer auf den Reduktionsprozess, somit auf die in Tab. 22.2 angegebenen Vorgänge für den Reaktionsablauf von links nach rechts. Man spricht deshalb auch von **Reduktionspotenzialen**. In einer galvanischen Zelle läuft aber immer auch ein Oxidationsprozess ab. Um die Reaktionsgleichung der Gesamtreaktion als Summe zweier Halbreaktionen zu formulieren, ist die an der Anode ablaufende Halbreaktion in umgekehrter Reihenfolge anzugeben (in Tab. 22.2 von rechts nach links); das zugehörige Normalpotenzial berücksichtigen wir mit umgekehrtem Vorzeichen, d. h. mit dem Wert $-E^0$(Anode). Addition der Werte ergibt dann die EMK, zum Beispiel:

$$E^0(Ni^{2+}|Ni) = E^0(Cu^{2+}|Cu) - 0{,}58V$$
$$= 0{,}34 - 0{,}58\ V$$
$$= -0{,}24\ V$$

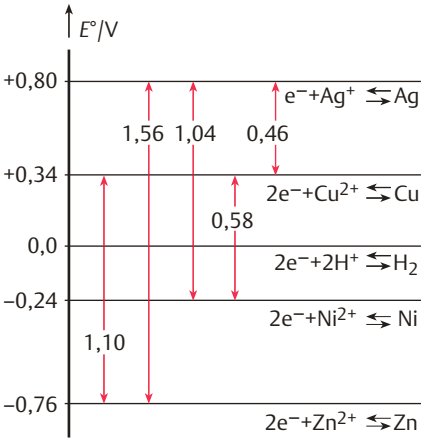


Abb. 22.7 Schematische Darstellung der Spannungsreihe für einige Standard-Elektroden und Angabe der EMK einiger galvanischer Zellen.

Tab. 22.2 Die elektrochemische Spannungsreihe (Normalpotenziale bei 25 °C).

Halbreaktion			E^0 /V
$e^- + Li^+$	⇄	Li	–3,040
$e^- + K^+$	⇄	K	–2,931
$2\,e^- + Ba^{2+}$	⇄	Ba	–2,912
$2\,e^- + Ca^{2+}$	⇄	Ca	–2,868
$e^- + Na^+$	⇄	Na	–2,714
$2\,e^- + Mg^{2+}$	⇄	Mg	–2,372
$3\,e^- + Al^{3+}$	⇄	Al	–1,662
$2\,e^- + 2\,H_2O$	⇄	$H_2 + 2\,OH^-$	–0,8280
$2\,e^- + Zn^{2+}$	⇄	Zn	–0,762
$3\,e^- + Cr^{3+}$	⇄	Cr	–0,744
$2\,e^- + Fe^{2+}$	⇄	Fe	–0,440
$2\,e^- + Cd^{2+}$	⇄	Cd	–0,403
$2\,e^- + Ni^{2+}$	⇄	Ni	–0,236
$2\,e^- + Sn^{2+}$	⇄	Sn	–0,138
$2\,e^- + Pb^{2+}$	⇄	Pb	–0,126
$2\,e^- + 2\,H^+$	⇄	H_2	0
$2\,e^- + Cu^{2+}$	⇄	Cu	+0,339
$e^- + Cu^+$	⇄	Cu	+0,521
$2\,e^- + I_2$	⇄	$2\,I^-$	+0,5355
$e^- + Fe^{3+}$	⇄	Fe^{2+}	+0,771
$e^- + Ag^+$	⇄	Ag	+0,799
$2\,e^- + Br_2$	⇄	$2\,Br^-$	+1,066
$4\,e^- + 4\,H^+ + O_2$	⇄	$2\,H_2O$	+1,229
$6\,e^- + 14\,H^+ + Cr_2O_7^{2-}$	⇄	$2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O$	+1,36
$2\,e^- + Cl_2$	⇄	$2\,Cl^-$	+1,3583
$5\,e^- + 8\,H^+ + MnO_4^-$	⇄	$Mn^{2+} + 4\,H_2O$	+1,507
$2\,e^- + F_2$	⇄	$2\,F^-$	+2,87

Kathode : $2\,e^- + Cu^{2+} \rightarrow Cu(s)$ $\quad E^0 = +0{,}34\,V$

Anode : $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+} + 2\,e^-$ $\quad -E^0 = +0{,}76\,V$

Gesamtreaktion : $Zn(s) + Cu^{2+} \rightarrow Cu(s) + Zn^{2+}$

$EMK = \Delta E^0 = E^0(\text{Kathode}) + (-E^0(\text{Anode})) = 1{,}10\,V$

Mit Hilfe von Normalpotenzialen lassen sich Aussagen über den Ablauf von Redoxreaktionen auch außerhalb von elektrochemischen Zellen machen. Ein *Oxidationsmittel* nimmt Elektronen auf und wird selbst reduziert. Je positiver das zugehörige Normalpotenzial ist, desto stärker oxidierend wirkt es. Das stärkste in Tab. 22.2 aufgeführte Oxidationsmittel ist $F_2(g)$, denn es hat den größten angegebenen E^0-Wert. Weitere starke Oxidationsmittel in der Reihenfolge abnehmender Oxidationswirkung sind MnO_4^-, Cl_2 und $Cr_2O_7^{2-}$ in saurer Lösung.

Ein *Reduktionsmittel* gibt Elektronen ab und wird selbst oxidiert. Je negativer das zugehörige Normalpotenzial ist, desto stärker reduzierend wirkt es. Die stärksten Reduktionsmittel in Tab. 22.2 sind die Metalle Lithium, Kalium, Barium, Calcium und Natrium.

Ob eine Redoxreaktion zwischen gegebenen Substanzen ablaufen wird, kann mit Hilfe der Normalpotenziale entschieden werden. Wenn alle beteiligten Substanzen mit der Aktivität 1 anwesend sind, zeigen die Normalpotenziale an, ob die Reaktion ablaufen wird. Nur dann, wenn die elektromotorische Kraft der Gesamtreaktion positiv ist, kommt es zur Reaktion. Anders gesagt: das Normalpotenzial, das zum Oxidationsmittel gehört, muss positiver sein als dasjenige, das zum Reduktionsmittel gehört. Die H^+-Ionen einer Säure mit $H^+(aq)$-Ionenaktivität von 1 (pH = 0) können nur solche Metalle oxidieren, deren Normalpotenzial negativ ist; wir nennen sie unedle Metalle. Edle Metalle mit $E^0 > 0$ werden von Säuren nicht angegriffen; zu ihnen gehören Kupfer, Silber, Gold, Quecksilber und Platin.

Beispiel 22.4

Werden folgende Reaktionen freiwillig ablaufen, wenn alle beteiligten Stoffe mit Einheitsaktivität anwesend sind?

a. $Cl_2(g) + 2\,I^-(aq) \rightarrow 2\,Cl^-(aq) + I_2(s)$

Für die Halbreaktionen gilt:

Reduktion :	$2\,e^- + Cl_2(g) \rightarrow 2\,Cl^-(aq)$	$E^0 = +1{,}36\,V$
Oxidation :	$2\,I^-(aq) \rightarrow 2\,e^- + I_2(s)$	$-E^0 = -0{,}54\,V$
		EMK = +0,82 V

Die EMK ist positiv, die Reaktion läuft ab. Chlor ist ein stärkeres Oxidationsmittel als Iod, d. h.

$$E^0(Cl_2\,|\,Cl^-) > E^0(I_2\,|\,I^-)$$

b. $2\,Ag(s) + 2\,H^+(aq) \rightarrow 2\,Ag^+(aq) + H_2(g)$

Für die Halbreaktionen gilt:

Reduktion :	$2\,e^- + 2\,H^+(aq) \rightarrow H_2(g)$	$E^0 = \quad 0{,}00\,V$
Oxidation :	$2\,Ag(s) \rightarrow 2\,Ag^+ + 2\,e^-$	$-E^0 = -0{,}80\,V$
		EMK = −0,80 V

Die EMK ist negativ, die Reaktion läuft nicht freiwillig ab. Die entgegengesetzte Reaktion (Reduktion von Ag^+ mit H_2) würde ablaufen.

Die Verwendung von Normalpotenzialen, um den Verlauf einer chemischen Reaktion vorauszusagen, erfordert die Beachtung verschiedener Faktoren. Weil E konzentrationsabhängig ist, können vermeintlich nicht begünstigte Reaktionen durch Änderung der Konzentrationen trotzdem ablaufen. Einige theoretisch mögliche Reaktionen verlaufen so langsam, dass sie keine Bedeutung haben.

Weiterhin müssen alle in Frage kommenden Halbreaktionen beachtet werden. Aufgrund der Normalpotenziale

	$3\,e^- + Fe^{3+} \rightleftarrows Fe$	$E^0 = -0{,}036\,V$
und	$2\,e^- + 2\,H^+ \rightleftarrows H_2$	$E^0 = \quad 0{,}000\,V$

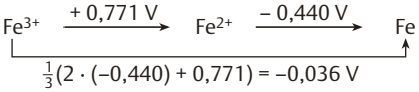
könnte man erwarten, dass bei der Reaktion von Eisen mit H^+-Ionen Wasserstoff und Fe^{3+}-Ionen entstehen. Tatsächlich kommt es nur zur Bildung von

Fe^{2+}-Ionen; die Weiteroxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} findet nicht statt, wie man den Werten der Normalpotenziale entnehmen kann:

$$2\,e^- + Fe^{2+} \rightleftarrows Fe \qquad E^0 = -0{,}440\ V$$
$$e^- + Fe^{3+} \rightleftarrows Fe^{2+} \qquad E^0 = +0{,}771\ V$$

In manchen Fällen ist ein bestimmter Oxidationszustand eines Elements instabil gegen Disproportionierung. Die Normalpotenziale zwischen Kupfer und seinen Ionen bieten ein Beispiel. In wässriger Lösung disproportionieren Cu^+-Ionen zu Kupfer-Metall und Cu^{2+}-Ionen. Das Normalpotenzial für $Cu^+ + e^- \rightarrow Cu$ ist positiver als das für $Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+$: wenn Cu^+ zu Cu reduziert wird, wirkt es stärker oxidierend als wenn Cu^{2+} zu Cu^+ reduziert wird, d. h. Cu^+, das zu Cu reduziert wird, kann Cu^+ zu Cu^{2+} oxidieren. Gegen Disproportionierung instabile Teilchen haben ein höheres Normalpotenzial für die Teilreaktion, bei der sie reduziert werden. Fe^{2+}-Ionen neigen nicht zum Disproportionieren, wie an den oben angegebenen Potenzialen erkennbar ist.

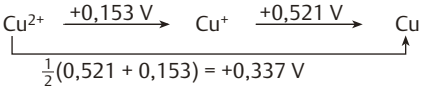
Normalpotenziale beim Eisen



$\frac{1}{3}(2 \cdot (-0{,}440) + 0{,}771) = -0{,}036\ V$

Bezüglich der Berechnung von $E^0(Fe^{3+}|Fe)$ s. Beispiel 22.6

Normalpotenziale beim Kupfer



$\frac{1}{2}(0{,}521 + 0{,}153) = +0{,}337\ V$

Sie führen zu Disproportionierung von Cu^+:
$2\,Cu^+(aq) \rightarrow Cu(s) + Cu^{2+}(aq)$

22.8 Freie Reaktionsenthalpie und elektromotorische Kraft

Die reversible elektromotorische Kraft ΔE^0 einer galvanischen Zelle ist ein Maß für die freie Reaktionsenthalpie. Man kann deshalb mit Hilfe von Normalpotenzialen ΔG^0- und ΔS^0-Werte berechnen.

$\Delta G^0 = -nF\,\Delta E^0$

Beispiel 22.5

Wie groß ist ΔG^0 und ΔS^0 für die Reaktion

$$2\,Ag(s) + Cl_2(g) \rightarrow 2\,AgCl(s)? \qquad \Delta H^0 = -254{,}0\ kJ/mol$$

Mit Hilfe der Normalpotenziale (siehe Anhang A; S. 632) berechnen wir:

$$2\,Ag(s) + 2\,Cl^-(aq) \rightarrow 2\,AgCl(s) + 2\,e^- \qquad -E^0 = -0{,}222\ V$$
$$2\,e^- + Cl_2(g) \rightarrow 2\,Cl^-(aq) \qquad E^0 = 1{,}358\ V$$
$$2\,Ag(s) + Cl_2(g) \rightarrow 2\,AgCl(s) \qquad \Delta E^0 = 1{,}136\ V$$

$\Delta G^0 = -nF\Delta E^0 = -2 \cdot 96485\ C/mol \cdot 1{,}136\ V$ ($n = 2$, es werden 2 mol Elektronen übertragen)

$= -219407\ VC/mol = -219{,}2\ kJ/mol$

$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T} = \frac{-254{,}0 + 219{,}2\ kJ/mol}{298\ K}$$

$= -0{,}117\ kJ/(mol\ K) = -117\ J/(mol\ K)$

Da ΔS^0 negativ ist, nimmt die Ordnung im System zu. Dies ist verständlich, da Gas verbraucht wird und ein Feststoff entsteht.

Die Ergebnisse von Beispiel 22.5 sind in Abb. 22.8 veranschaulicht. Wenn die Reaktion außerhalb einer galvanischen Zelle abläuft, wird die gesamte Reaktionsenthalpie ΔH^0 in Form von Wärme abgegeben (Abb. 22.8 a). Im Falle einer idealen, reversibel funktionierenden Zelle wird das Maximum an verwertbarer Arbeit (ΔG^0) in Form von elektrischer Energie erhalten und Wärme vom Betrag

$$T\Delta S^0 = \Delta H^0 - \Delta G^0$$

wird abgegeben. Mit der idealen, reversiblen Zelle kann tatsächlich jedoch keine Arbeit geleistet werden. Bei der Messung ihrer elektromotorischen Kraft

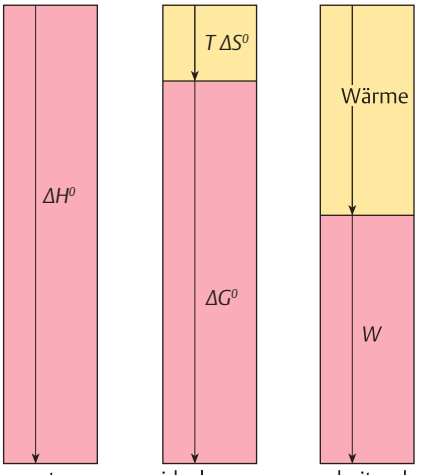


Abb. 22.8 Beziehungen zwischen thermodynamischen Funktionen bei der Reaktion $2\,Ag(s) + Cl_2(g) \rightarrow 2\,AgCl(s)$ bei 25 °C und 101,3 kPa.

wird eine äußere Gegenspannung angelegt, so dass kein elektrischer Strom fließt. In einer Zelle, die Arbeit leistet, muss Strom fließen. Durch den inneren Widerstand in der Zelle wird ein Teil der elektrischen Energie in Wärme umgewandelt. Die tatsächlich zur Verfügung stehende elektrische Energie W ist deshalb kleiner als maximal möglich und ein größerer Wärmebetrag als $T\Delta S^0$ wird abgegeben.

Die freie Reaktionsenthalpie ΔG^0 gibt uns einen Schlüssel, wie aus zwei E^0-Werten ein dritter berechnet werden kann. So ergibt sich das Normalpotenzial der Reaktion

$$3\,e^- + Fe^{3+} \rightarrow Fe$$

nicht aus der Summe der Normalpotenziale von

$$2\,e^- + Fe^{2+} \rightarrow Fe \qquad E^0 = -0{,}440\ V$$
$$\text{und} \quad e^- + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} \qquad E^0 = +0{,}771\ V.$$

Die additiven Größen sind nicht die Potenziale, sondern die freien Reaktionsenthalpien:

Beispiel 22.6

Wie groß ist E^0 für die Halbreaktion

$$3\,e^- + Fe^{3+} \rightarrow Fe?$$

	E^0/V	$\Delta G^0 = -nF\Delta E^0$
$2\,e^- + Fe^{2+} \rightarrow Fe$	−0,440	$2 \cdot 0{,}440\ V \cdot F$
$e^- + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$	+0,771	$-1 \cdot 0{,}771\ V \cdot F$
$3\,e^- + Fe^{3+} \rightarrow Fe$		$+0{,}109\ V \cdot F$

$$E^0(Fe^{3+}|Fe) = -\frac{\Delta G^0}{nF} = -\frac{0{,}109\ V \cdot F}{3F}$$
$$= -0{,}036\ V$$

Normalpotenziale können zur Berechnung von Gleichgewichtskonstanten dienen. Gemäß Gleichung (21.14) (S. 332) gilt:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

Wenn wir von natürlichen auf dekadische Logarithmen umrechnen, gilt:

$$\Delta G^0 = -nF\Delta E^0 = -2{,}303\,RT \lg K \qquad (22.2)$$

$$\Delta E^0 = \frac{2{,}303\,RT}{nF} \lg K \qquad (22.3)$$

Setzen wir die Zahlenwerte für R und F ein und nehmen T = 298,15 K (25 °C), dann ist:

$$\Delta E^0 = \frac{0{,}05916}{n} \lg K\ \text{Volt} \qquad (22.4)$$

Beispiel 22.7

Wie groß ist die Gleichgewichtskonstante K für folgende Reaktion bei 25 °C?

$$Fe^{2+}(aq) + Ag^{+}(aq) \rightleftarrows Fe^{3+}(aq) + Ag(s)$$

$$K = \frac{c(Fe^{3+})}{c(Fe^{2+}) \cdot c(Ag^{+})}$$

Halbreaktionen:

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^{-} \qquad -E^0 = -0{,}771\,V$$
$$e^{-} + Ag^{+} \rightarrow Ag(s) \qquad E^0 = +0{,}799\,V$$
$$n = 1 \qquad \Delta E^0 = +0{,}028\,V$$

$$\Delta E^0 = \frac{0{,}0592\,V}{1} \lg K$$

$$\lg K = \frac{0{,}028\,V}{0{,}0592\,V} = 0{,}47$$

$$K = 3{,}0$$

Gesellschaft Deutscher Chemiker

Walther Nernst
* 1864 Briesen/Westpreußen
† 1941 Zibelle/Oberlausitz

22.9 Konzentrationsabhängigkeit des Potenzials

In Abschnitt 21.7 (Gleichung 21.13, S. 332) haben wir die nebenstehende Gleichung (22.5) behandelt, wobei ΔG die freie Reaktionsenthalpie, ΔG^0 die freie Standard-Reaktionsenthalpie, R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur ist. Der Reaktionsquotient Q enthält die Aktivitäten der an der Reaktion beteiligten Substanzen in der Formulierungsweise wie im Massenwirkungsgesetz. Wie immer ist die Aktivität eines reinen Feststoffs gleich 1 und die eines idealen Gases ergibt sich aus dessen Partialdruck nach $a(\text{Gas}) = p(\text{Gas})/(101{,}3\ \text{kPa})$ wenn p in kPa angegeben ist. Für einen gelösten Stoff in verdünnter Lösung gilt $a(X) = c(X)/(\text{mol} \cdot L^{-1})$.

Mit $\Delta G = -nF\Delta E$ und $\Delta G^0 = -nF\Delta E^0$ erhalten wir aus Gleichung (22.5):

$$-nF\Delta E = -nF\Delta E^0 + RT \ln Q$$

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

Umrechnung auf dekadische Logarithmen:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{2{,}303\,RT}{nF} \lg Q \qquad (22.6)$$

Setzen wir die Zahlenwerte R = 8,3145 J/(mol K), F = 96485 C/mol und T = 298,15 K ein, so erhalten wir die für 25 °C gültige Gleichung:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{0{,}05916}{n} \lg Q \ \text{Volt} \qquad (22.7)$$

Die Gleichungen (22.6) und (22.7) sind zwei Formen der **Nernst-Gleichung,** die 1889 von Walther Nernst abgeleitet wurde. Wenn alle beteiligten Stoffe mit Aktivität gleich 1 vorliegen (Standardzustand), dann ist lg Q = 0 und $\Delta E = \Delta E^0$. Mit der Nernst-Gleichung kann die elektromotorische Kraft einer beliebigen Zelle berechnet werden, wenn die beteiligten Stoffe nicht in ihren Standardzuständen vorliegen.

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q \qquad (22.5)$$

$$Q = \frac{a^x(X) \cdot a^z(Z)}{a^a(A) \cdot a^e(E)}$$

für die Reaktion

$$a\,A + e\,E \rightleftarrows x\,X + z\,Z$$

Der Bruchausdruck auf der rechten Seite der Nernst-Gleichung (22.7) erhält die Einheit *Volt*:

$$\frac{J \cdot K \cdot mol}{mol \cdot K \cdot C} = \frac{J}{C} = V$$

Diese Einheit muss stets mitgeführt werden.

Beispiel 22.8

Welche elektromotorische Kraft hat die Zelle

$$Ni|Ni^{2+}(0{,}01\,mol/L)||Cl^-(0{,}2\,mol/L)|Cl_2\,(101{,}3\,kPa)|\,Pt?$$

$$\begin{array}{lll} Ni & \rightarrow Ni^{2+} + 2\,e^- & -E^0 = 0{,}24\,V \\ 2\,e^- + Cl_2 & \rightarrow 2\,Cl^- & E^0 = 1{,}36\,V \\ \hline Ni + Cl_2 & \rightarrow Ni^{2+} + 2\,Cl^- & \Delta E^0 = 1{,}60\,V \end{array}$$

$$n = 2 \qquad a(Cl_2) = p(Cl_2)/(101{,}3\,kPa) = 1$$

Nach Gleichung (22.7) ist:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{0{,}0592}{2} \lg \frac{a(Ni^{2+}) \cdot a^2(Cl^-)}{a(Cl_2)}\ V$$

$$= 1{,}60 - \frac{0{,}0592}{2} \lg \frac{0{,}01 \cdot 0{,}2^2}{1}\ V = 1{,}70\,V$$

Beispiel 22.9

Welche elektromotorische Kraft hat die Zelle

$$Sn|Sn^{2+}(1{,}0\,mol/L)||Pb^{2+}(0{,}001\,mol/L)|\,Pb?$$

$$\begin{array}{lll} Sn \rightarrow Sn^{2+} + 2\,e^- & & -E^0 = \ \ 0{,}138\,V \\ 2\,e^- + Pb^{2+} \rightarrow Pb & & E^0 = -0{,}126\,V \\ \hline Sn + Pb^{2+} \rightarrow Sn^{2+} + Pb & & \Delta E^0 = +0{,}012\,V \end{array}$$

Nach Gleichung (22.7) ist:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{0{,}0592}{2} \lg \frac{a(Sn^{2+})}{a(Pb^{2+})}\ V$$

$$= 0{,}012 - \frac{0{,}0592}{2} \lg \frac{1{,}0}{0{,}001}\ V = -0{,}077\,V$$

Der negative Wert für ΔE zeigt, dass die Reaktion nicht abläuft. Im Gegenteil, die Gegenreaktion tritt ein, die Zelle ist anders herum anzugeben:

$$Pb|Pb^{2+}(0{,}001\ mol/L)||Sn^{2+}(1{,}0\ mol/L)|Sn \qquad \Delta E = +0{,}077\ V$$

Das Beispiel zeigt, wie Konzentrationseffekte manchmal die Polung der Zelle gegenüber der Zelle unter Standardbedingungen umkehren können.

22

Formen der Nernst-Gleichung:

allgemeine Form:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{2{,}303\,RT}{nF} \lg Q \qquad (22.6)$$

bei 25 °C:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{0{,}0592}{n} \lg Q\ Volt \qquad (22.7)$$

für Halbreaktionen bei 25 °C:

$$E = E^0 + \frac{0{,}0592}{n} \lg \frac{[Ox]}{[Red]}\ Volt \qquad (22.9)$$

für eine Metallelektrode bei 25 °C:

$$E \approx E^0 + \frac{0{,}0592}{n} \lg c(M^{n+})/(mol \cdot L^{-1})\ \ Volt$$

Das Reduktionspotenzial einer beliebigen *Halbreaktion* ergibt sich, wenn die Aktivitäten der an der Halbreaktion beteiligten Spezies und E anstelle von ΔE in die Nernst-Gleichung eingesetzt werden. Für die Halbreaktion

$$M^{n+} + n\ e^- \rightarrow M(s)$$

eines beliebigen Metalls M lautet Gleichung (22.7) zum Beispiel:

$$E = E^0 - \frac{0{,}0592}{n} \lg \frac{1}{a(M^{n+})}\ Volt$$

$$E \approx E^0 + \frac{0{,}0592}{n} \lg c\,(M^{n+})/(mol \cdot L^{-1})\ Volt \qquad (22.8)$$

Gleichung (22.8) ist eine häufig verwendete Form der Nernst-Gleichung zur Berechnung des Elektrodenpotenzials von Metallelektroden bei 25 °C; $c(M^{n+})$ muss in mol/L angegeben werden.

Beispiel 22.10

Wie groß ist das Elektrodenpotenzial einer $Zn^{2+}|Zn$-Elektrode bei 25 °C, wenn $c(Zn^{2+}) = 0{,}1$ mol/L?

Nach Gleichung (22.8) ist:

$$E = E^0 + \frac{0{,}0592}{n} \lg c(Zn^{2+})/(\text{mol} \cdot L^{-1})\ \text{V}$$

$$= -0{,}76 + \frac{0{,}0592}{2} \lg 0{,}1\ \text{V} = -0{,}79\ \text{V}$$

Bei der Berechnung des Reduktionspotenzials für eine beliebige Halbreaktion mit Hilfe von Gleichung (22.6) oder (22.7) ist auf das Vorzeichen vor dem logarithmischen Glied zu achten. Das negative Vorzeichen gilt, wenn in der Halbreaktionsgleichung die reduzierte Spezies auf der rechten Seite steht und das Produkt der Aktivitäten der Stoffe auf dieser Seite der Gleichung somit im Zähler des Reaktionsquotienten Q steht. Häufig findet man die Nernst-Gleichung folgendermaßen formuliert, mit positivem Vorzeichen vor dem logarithmischen Glied und dem Kehrwert für Q:

$$E = E^0 + \frac{0{,}0592}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}\ \text{Volt} \qquad (22.9)$$

[Ox] und [Red] stehen für die Produkte aus den Aktivitäten der Stoffe auf der Seite der Halbreaktionsgleichung mit der oxidierten bzw. der reduzierten Spezies. Für die Halbreaktion

$$2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftarrows H_2$$

ist zum Beispiel H^+ die oxidierte und H_2 die reduzierte Spezies. Für diese Halbreaktion lautet Gleichung (22.9):

$$E = E^0 + \frac{0{,}0592}{2} \lg \frac{a^2(H^+)}{a(H_2)}$$

Immer wenn an einer Halbreaktion H^+- oder OH^--Ionen beteiligt sind, ist das Reduktionspotenzial *p*H-abhängig. Häufig (nicht immer) ergibt sich: Oxidationsmittel sind in saurer, Reduktionsmittel sind in basischer Lösung stärker wirksam.

Beispiel 22.11

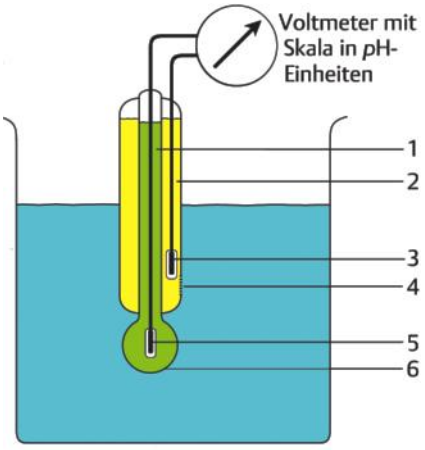
Wie groß ist das Reduktionspotenzial einer Permanganat-Lösung mit $c(MnO_4^-) = 0{,}1$ mol/L, die Mn^{2+}-Ionen mit $c(Mn^{2+}) = 10^{-3}$ mol/L enthält, bei *p*H = 1 und bei *p*H = 5?

Halbreaktion:

$$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^- \rightleftarrows Mn^{2+} \qquad E^0 = 1{,}51\ \text{V}$$

Nach Gleichung (22.9) ist (wenn man Aktivitäten gleich Stoffmengenkonzentrationen setzt):

$$E = 1{,}51 + \frac{0{,}0592}{5} \lg \frac{a(MnO_4^-) \cdot a^8(H^+)}{a(Mn^{2+})}\ \text{V}$$



1 Pufferlösung mit definiertem *p*H-Wert
2 KCl-Lösung
3 Bezugselektrode, Ag mit AgCl-Überzug
4 Diaphragma (poröses Glas)
5 Ableitelektrode
6 dünnwandige Glaskugel

Abb. 22.9 Aufbau einer Glaselektrode zur *p*H-Messung.

•••

Bei *p*H = 1, $c(H^+) = 10^{-1}$ mol/L:

$$E = 1{,}51 + \frac{0{,}0592}{5} \lg \frac{10^{-1} \cdot 10^{-8}}{10^{-3}}\ \text{V} = 1{,}44\ \text{V}$$

Bei *p*H = 5, $c(H^+) = 10^{-5}$ mol/L:

$$E = 1{,}51 + \frac{0{,}0592}{5} \lg \frac{10^{-1} \cdot 10^{-40}}{10^{-3}}\ \text{V} = 1{,}06\ \text{V}$$

Weil in der Reaktionsgleichung der Halbreaktion 8 H^+-Ionen auf der Seite der oxidierten Spezies stehen, ist das Potenzial in starkem Maße *p*H-abhängig. Während Cl^--Ionen bei *p*H = 1 leicht durch MnO_4^- oxidiert werden können ($E^0(Cl_2|Cl^-) = 1{,}36$ V), ist das bei *p*H = 5 nicht der Fall.

Die *p*H-Abhängigkeit von Reduktionspotenzialen, an denen H^+-Ionen mitwirken, kann zur elektrochemischen *p*H-Wertmessung ausgenutzt werden (potenziometrische *p*H-Bestimmung, *p*H-Meter). Bei solchen Messungen wird eine Bezugselektrode benötigt, deren Potenzial unabhängig von den Bedingungen in der Lösung ist, sowie eine Elektrode, deren Potenzial *p*H-abhängig ist. Als *p*H-abhängige Elektrode kann die Wasserstoff-Elektrode dienen, meistens wird jedoch die bequemer handzuhabende *Glaselektrode* verwendet. Sie besteht aus einer kleinen, dünnwandigen Glaskugel, in der sich eine Pufferlösung mit einem bestimmten *p*H-Wert befindet. Die H^+-Ionen dieser Lösung diffundieren in eine Oberflächenschicht auf der Innenseite der Glaskugel. Taucht man die Glaselektrode in die zu messende Lösung, so diffundieren H^+-Ionen auch in die Außenseite der Glaskugel, und zwar in einem Maße, das von der H^+-Ionenkonzentration der Außenlösung abhängt. Dadurch baut sich zwischen beiden Seiten der Glasmembran ein *p*H-abhängiges Potenzial auf (Abb. 22.9). Dieses Potenzial wird über eine innere Elektrode gegen eine Bezugselekrode (Referenzelektrode) mit konstantem Potenzial gemessen. Das gemessene Potenzial hängt von der Konstruktion der Glaselektrode und vom Potenzial der Bezugselektrode ab.

Eine Bezugselektrode mit definiertem, konstantem Potenzial ist zum Beispiel die Silber-Silberchlorid-Elektrode (Abb. 22.9). Sie besteht aus einem Silberdraht, der in eine KCl-Lösung mit $c(KCl) = 0{,}1$ mol/L taucht; außerdem ist festes Silberchlorid anwesend. Über das Löslichkeitsprodukt des AgCl und die definierte Cl^--Konzentration der KCl-Lösung stellt sich eine definierte Ag^+-Konzentration ein, so dass ein definiertes Elektrodenpotenzial von $E(Ag^+|Ag) = 0{,}2814$ V resultiert.

Konzentrationsketten sind galvanische Zellen, die aus zwei Halbzellen der gleichen Zusammensetzung, aber mit unterschiedlicher Konzentration bestehen. Für die Messkette

$$Cu|Cu^{2+}\,(0{,}01\ \text{mol/L})||Cu^{2+}\,(0{,}1\ \text{mol/L})|Cu$$

berechnen wir zum Beispiel mit Gleichung (22.7):

$$\Delta E = 0{,}0 - \frac{0{,}0592}{2} \lg \frac{0{,}01}{0{,}1}\ \text{V} = 0{,}0296\ \text{V}$$

Der Wert für ΔE^0 dieser Zelle ist gleich Null, da auf beiden Seiten die gleichen Elektroden vorhanden sind. Die Reaktion in der Zelle ist die Oxidation von Kupfer auf der Seite geringerer Cu^{2+}-Konzentration (Anode); die Elektronen fließen über den äußeren Stromkreis zur Elektrode mit der höheren Cu^{2+}-Konzentration, wo diese reduziert und abgeschieden werden (Kathode). Im Endeffekt nimmt die Cu^{2+}-Konzentration im Anodenbereich zu und im Kathodenbereich ab. Wenn die Konzentrationen gleich groß geworden sind, kommt die Reaktion zum Stillstand, und es wird ein Zellenpotenzial von Null erreicht.

22.10 Potenziometrische Titration

Bei einer potenziometrischen Titration dient eine elektrochemische Potenzialmessung zur Bestimmung des Äquivalenzpunktes. Ein Beispiel ist eine Säure-Base-Titration, bei welcher der *p*H-Wert mit einem *p*H-Meter verfolgt wird und die Titrationskurve registriert wird (vgl. Abschnitt 19.7, S. 306). Mit geeigneten Elektroden lassen sich auch die Konzentrationen anderer Ionensorten in der Lösung verfolgen. Ein Beispiel bietet die quantitative Bestimmung von Ag^+-Ionen durch Titration mit einer Cl^--Ionenlösung bekannter Konzentration (Tab. 22.3). In dem Maße, wie man die Cl^--Lösung allmählich aus der Bürette zur Ag^+-Lösung hinzufließen lässt, fällt AgCl aus. Damit verringert sich die Ag^+-Konzentration und mit ihr das Potenzial an einer Elektrode aus Ag-Metall. Wenn der Äquivalenzpunkt erreicht ist, d. h. die zugegebene Cl^--Menge genau der Ag^+-Menge entspricht, ist $c(Ag^+) = c(Cl^-)$ und $c(Ag^+)$ ergibt sich aus dem Löslichkeitsprodukt von AgCl. Mit überschüssigen Cl^--Ionen nimmt $c(Ag^+)$ weiter ab. Abb. 22.10 zeigt die Titrationskurve. Zur Messung wird noch eine Bezugselektrode mit konstantem Potenzial benötigt.

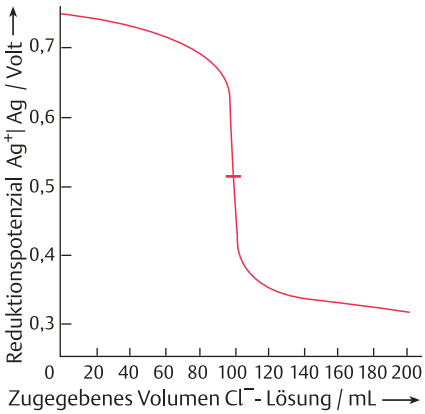


Abb. 22.10 Titrationskurve für die potenziometrische Titration von 100 mL Ag^+-Lösung, $c_0(Ag^+) = 0{,}1$ mol/L mit Cl^--Lösung, $c(Cl^-) = 0{,}1$ mol/L.

Tab. 22.3 Werte zur Titration von 10,0 mmol Ag^+ in 100 mL Lösung mit einer Cl^--Lösung, $c(Cl^-) = 0{,}1$ mol/L.
$L = c(Ag^+) \cdot c(Cl^-) = 1{,}7 \cdot 10^{-10}$ mol^2/L^2
Ab dem Äquivalenzpunkt ergibt sich $c(Ag^+)$ aus dem Löslichkeitsprodukt und der Konzentration der überschüssigen Cl^--Ionen.

Volumen zugegebene Cl^--Lösung /mL	Lösungsvolumen V /mL	$n(Cl^-)$ / mmol	$c(Cl^-)$ / mmol · mL^{-1}	$n(Ag^+)$ / mmol	$c(Ag^+)$ / mmol · mL^{-1}	$E = 0{,}80 + 0{,}059 \cdot \frac{\lg a(Ag^+)}{\text{Volt}}$
0	100	–	–	10,0	0,1	0,74
50	150	–	–	5,0	0,033	0,71
90	190	–	–	1,0	$5{,}3 \cdot 10^{-3}$	0,67
99	199	–	–	0,1	$5{,}0 \cdot 10^{-4}$	0,61
100	200	–	$1{,}3 \cdot 10^{-5}$	–	$1{,}3 \cdot 10^{-5}$	0,51
101	201	0,1	$5{,}0 \cdot 10^{-4}$	–	$3{,}4 \cdot 10^{-7}$	0,42
110	210	1,0	$4{,}8 \cdot 10^{-3}$	–	$3{,}6 \cdot 10^{-8}$	0,36
200	300	10,0	$3{,}3 \cdot 10^{-2}$	–	$5{,}1 \cdot 10^{-9}$	0,31

22.11 Elektrodenpotenziale und Elektrolyse

Die aus den Elektrodenpotenzialen berechnete elektromotorische Kraft einer galvanischen Zelle entspricht dem maximalen Potenzial dieser Zelle. Bei der Elektrolyse läuft der umgekehrte chemische Prozess ab; dazu muss dem Potenzial der Zelle ein äußeres Potenzial entgegengesetzt werden, das mindestens so groß wie die elektromotorische Kraft der Zelle ist.

Betrachten wir das Beispiel der Elektrolyse einer wässrigen $CuCl_2$-Lösung. Es sind zwei Kathodenreaktionen möglich, die Abscheidung von Kupfer oder die von Wasserstoff. Unter Berücksichtigung der OH^--Ionenkonzentration von $c(OH^-) = 10^{-7}$ mol/L ergibt sich mit der Nernst-Gleichung der nebenstehende *E*-Wert für die Wasserstoff-Abscheidung. An der Kathode scheidet sich Kupfer ab, das positivere Reduktionspotenzial zeigt uns, dass Cu^{2+} leichter als Wasser reduzierbar ist.

Kathode:

$2\,e^- + Cu^{2+}(aq) \rightleftarrows Cu(s)$ $\quad E^0 = 0{,}34$ V
$2\,e^- + H_2O \rightleftarrows H_2(g) + 2\,OH^-(aq)$ $\quad E = -0{,}41$ V

Anode:

$2\,Cl^-(aq) \rightleftarrows Cl_2(g) + 2\,e^-$

$-E^0 = -1{,}36\,V$

$E^0 = 1{,}36\,V$

$2\,H_2O \rightleftarrows O_2(g) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^-$

$-E = -0{,}82\,V$

$E = 0{,}82\,V$

für $c(H^+) = 10^{-7}$ mol/L

An der Anode kann sich $Cl_2(g)$ oder $O_2(g)$ abscheiden. Da die Spezies mit dem negativeren Potenzial leichter oxidierbar ist, sollte sich Sauerstoff abscheiden. Tatsächlich wird jedoch Chlor abgeschieden.

Häufig wird zur Elektrolyse ein höheres Potenzial benötigt als aus den Reduktionspotenzialen berechnet; man spricht von einer **Überspannung**. Als Ursache für die Überspannung wird ein langsamer Reaktionsablauf an den Elektroden angenommen; erst durch Erhöhung der angelegten Spannung läuft die Reaktion mit nennenswerter Geschwindigkeit ab. Bei der Abscheidung von Metallen sind die Überspannungen meist gering, aber zur Abscheidung von Wasserstoffgas oder Sauerstoffgas sind sie oft erheblich. Im Falle der Elektrolyse einer $CuCl_2$-Lösung ist die Überspannung für die Chlor-Abscheidung geringer als die für die Sauerstoff-Abscheidung, es wird Chlor anstelle von Sauerstoff gebildet.

Die Mindestspannung zur Durchführung der Elektrolyse ist die Differenz der beiden Elektrodenpotenziale,

$$\Delta E = E^0(Cu^{2+}|Cu) - E^0(Cl_2|Cl^-) = 0{,}34 - 1{,}36 = -1{,}02\,V$$

Das negative Vorzeichen soll anzeigen, dass die angelegte Spannung der EMK entgegengesetzt ist. Tatsächlich muss eine größere Spannung angelegt werden, um die Überspannung und den inneren Widerstand der Zelle zu überwinden.

Bei Veränderung der Konzentrationen in der Lösung können unterschiedliche Reaktionsprodukte bei der Elektrolyse auftreten. Zum Beispiel wird bei der Elektrolyse von *verdünnten* wässrigen Lösungen von Chloriden Sauerstoff und nicht Chlor an der Anode abgeschieden. Außerdem können sekundäre Reaktionen stattfinden. Wenn zum Beispiel Chlor in basischer Lösung abgeschieden wird, können sich ClO^- und ClO_3^- durch Reaktion von Cl_2 mit OH^--Ionen bilden.

22.12 Korrosion und Korrosionsschutz

Bei der Korrosion von Eisen spielen elektrochemische Vorgänge eine wesentliche Rolle. Eisen rostet in Anwesenheit von Wasser und Sauerstoff. An einer Stelle der Oberfläche findet Oxidation von Eisen zu Fe^{2+}-Ionen statt. An einer anderen Stelle der Oberfläche wird Sauerstoff unter Bildung von OH^--Ionen reduziert.

22

Anodenreaktion:

$Fe(s) \rightarrow Fe^{2+}(aq) + 2\,e^-$

Kathodenreaktion:

$O_2(g) + 2\,H_2O + 4\,e^- \rightarrow 4\,OH^-(aq)$

$Fe^{2+}(aq) + 2\,OH^-(aq) \rightarrow Fe(OH)_2(s)$

$2\,Fe(OH)_2 + \frac{1}{2}\,O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + 2\,H_2O$

Im Ganzen ist das ein kleines galvanisches Element, dessen Elektroden über das Eisenmetall kurzgeschlossen sind; die Elektronen fließen durch das Eisen vom anodischen zum kathodischen Bereich. Die gebildeten Fe^{2+}- und OH^--Ionen bewegen sich durch das Wasser und bilden bei ihrer Begegnung $Fe(OH)_2$. Feuchtes Eisen(II)-hydroxid wird in Anwesenheit von Sauerstoff zu wasserhaltigem Eisen(III)-oxid, $Fe_2O_3 \cdot x\,H_2O$, d. h. zu Rost oxidiert.

Die kathodischen Bereiche sind diejenigen, die der Feuchtigkeit und Luft am meisten exponiert sind. Der eigentliche „Rostfraß“ erfolgt an den anodischen Bereichen, wo Fe^{2+}-Ionen in Lösung gehen. Die Rostbildung findet zwischen den anodischen und kathodischen Bereichen statt. Wenn zum Beispiel ein lackierter Eisengegenstand rostet, findet die Kathodenreaktion dort statt, wo die Lackschicht beschädigt ist und Feuchtigkeit und Luft Zutritt haben. Die anodischen Bereiche können unter dem Lack liegen, der dadurch seine Unterlage verliert und abblättert.

Salzwasser beschleunigt die Korrosion, weil die Ionen im Wasser dessen Leitfähigkeit erhöhen und den Stromfluss in den galvanischen Minizellen fördern. Außerdem scheinen Cl^--Ionen die Elektrodenreaktionen katalytisch zu beschleunigen.

Zur Verhinderung der Korrosion dienen Schutzüberzüge wie Schmierfett, Lack oder andere Metalle, die den Zutritt von Luft und Feuchtigkeit zum Eisen ver-

hindern. Metallüberzüge werden durch Elektrolyse aufgebracht (z. B. Cr, Ni, Cu) oder durch Eintauchen des Objekts in geschmolzenes Metall (z. B. Zn, Sn).

Überzüge aus Zink schützen das Eisen selbst dann, wenn die Zinkschicht verletzt ist. In diesem Fall dient das unedlere Zink als Anode, Zink und nicht Eisen wird oxidiert. Das umgekehrte gilt für Zinnüberzüge (Weißblech, z. B. bei Konservenbüchsen); wenn der Zinnüberzug verletzt ist, wirkt das Eisen als Anode und korrodiert schneller. Generell wird die Korrosion gefördert, wenn Eisen elektrisch leitend mit einem edleren Metall in Kontakt ist; die galvanischen Minizellen heißen *Lokalelemente*.

Zum Schutz von Eisengegenständen im Erdreich (Rohrleitungen, Tanks) verwendet man „Opferanoden" aus unedlen Metallen wie Magnesium oder Zink (Abb. 22.11). Die Opferanode wird neben dem Eisenobjekt vergraben und elektrisch leitend damit verbunden. Das unedle Metall wirkt als Anode und wird oxidiert, während das Eisen intakt bleibt. Die Opferanode verbraucht sich dabei und muss von Zeit zu Zeit ersetzt werden.

Man kann der Korrosion auch durch Unterdrückung der Kathodenreaktion entgegenwirken. In stark basischer Lösung wird das Gleichgewicht der Kathodenreaktion so weit nach links verlagert, dass die Korrosion unterbleibt. Durch Zusatz einer Base kann man so in einem geschlossenen Kreislauf die Rohrleitung vor dem Rosten bewahren.

Aluminium und Zink schützen sich selbst vor Korrosion, indem sich auf ihrer Oberfläche eine festhaftende Oxidschicht bildet. Für beanspruchte Gebrauchsgegenstände aus Aluminium wird diese Schicht zusätzlich mit dem *Eloxal-Verfahren* verstärkt. Dazu wird das Aluminium als Anode zunächst in einem sauren Elektrolyten (Schwefel- oder Oxalsäure) elektrochemisch oxidiert, wobei eine poröse, amorphe Oxid-Hydroxid-Schicht entsteht. Diese hat keine einheitliche Zusammensetzung und enthält Ionen aus dem Elektrolyten sowie nicht gebundenes Wasser. Nebenstehend ist dafür pauschal die stark vereinfachte Formel AlOOH angegeben. Durch Behandlung mit siedendem Wasser nimmt das Volumen stark zu, und die Poren schließen sich unter Bildung von OH-reicherem Aluminiumoxidhydroxid. Vor diesem Verdichten („Sealing") können Farbstoffe in die Poren eingebracht werden.

Abb. 22.11 Opferanode am Ruder eines Schiffs: Eiserne Schiffsrümpfe oder, wie in der Abbildung gezeigt, Schiffsruder werden durch Opferanoden aus Zink vor Korrosion durch Meerwasser geschützt. Dazu werden Zinkbarren direkt auf das Eisen geschraubt. Quelle: The National Liberty Ship Memorial, San Fransisco, USA; Aufnahme John Gaston.

Eloxal = **El**ektrolytische **Ox**idation von **Al**uminium

Anodische Oberflächen-Oxidation von Aluminium (vereinfacht):
$Al(s) + 3\,OH^- \rightarrow AlOOH(s) + H_2O + 3\,e^-$

Verdichtung (vereinfacht):
$AlOOH(s) + x\,H_2O \rightarrow AlO_{1-x}(OH)_{2x+1}(s)$
$x \approx 0{,}87$

22.13 Elektrochemische Herstellung von nanostrukturierten Materialien

Bei der am Ende des vorigen Abschnitts genannten anodischen Oxidation von Aluminium in einem sauren Elektrolyten kommt es zu einem Wechselspiel zwischen der wachsenden Oxidschicht und deren Wiederauflösung durch die Säure. Unter dem Einfluss des elektrischen Feldes erfolgt die Wiederauflösung bevorzugt dort, wo die Oxidschicht am dünnsten ist. Als Konsequenz bilden sich Poren. Am Ende einer Pore löst sich das Oxid fortwährend wieder auf, während an der Grenzschicht Metall/Oxid ständig neues Oxid entsteht, so dass letztlich nur die Porenwände wachsen (Abb. 22.12a). Man kann so *meso-* und *makroporöse* Oxidschichten mit einem regelmäßigen Muster aus gleich großen Poren herstellen (Abb. 22.12b).

Mit der Wahl der Säure, ihrer Konzentration, der Temperatur und der angelegten Spannung kann man die Größe der Poren steuern (Durchmesser 25 – 500 nm, Tiefe bis 0,1 mm).

In Silicium und anderen Halbleitern können Poren durch anodische Oxidation in Flusssäure, HF(aq), bei gleichzeitiger Belichtung erzeugt werden (Abb. 22.12c). Das Licht dient zur Anregung von Elektronen im Silicium, wobei einerseits bewegliche Elektronen entstehen, die von der Anode aufgenommen werden, andererseits Elektronen-„Löcher" im Siliciumgerüst verbleiben. Diese Löcher wandern unter dem Einfluss der elektrischen Spannung vorzugsweise an die Porenenden, so dass die Auflösung des Siliciums nur an der tiefsten

Anodische Oxidation:
$Al(s) + 3\,OH^- \rightarrow AlOOH(s) + H_2O + 3\,e^-$
Die OH^--Ionen diffundieren aus dem Elektrolyten durch die Oxid-Schicht zum Aluminum

Wiederauflösung:
$AlOOH(s) + 3\,H^+ \rightarrow Al^{3+}(aq) + 2\,H_2O$

Termini zum Porendurchmesser:
mesoporös 2 – 50 nm
makroporös > 50 nm

Anodische Oxidation von Silicium:

$$4\times \quad Si \xrightarrow{h\nu} h^+(\text{‚Loch'}) + e^-$$
$$4\,h^+ + Si(s) + 4\,HF(aq) \rightarrow SiF_4 + 4\,H^+$$
$$2\,HF + SiF_4 \rightarrow H_2SiF_6(aq)$$
$$Si(s) + 6\,HF(aq) \xrightarrow{h\nu} H_2SiF_6(aq) + 4\,H^+ + 4\,e^-$$

In der Physik ist es üblich, Elektronenlöcher in Formeln mit h^+ zu bezeichnen. Im Grunde ist ein Elektronenloch ein Si^+-Ion.

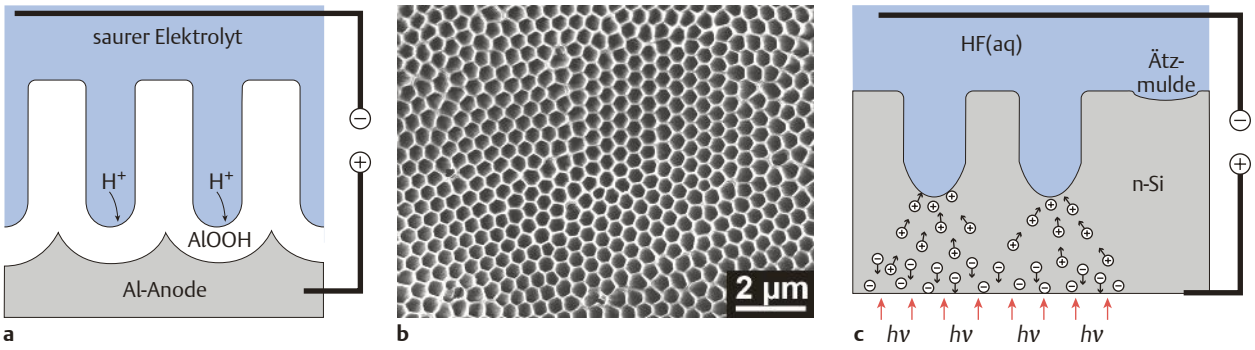


Abb. 22.12
a Elektrolytische Herstellung einer porösen Oxidschicht auf Aluminium.
b Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von makroporösem Aluminiumoxid (hergestellt in Phosphorsäure; Bild: K. Sklarek, M. Steinhart, Max-Planck-Insitut für Mikrostrukturphysik, Halle).
c Photoelektrochemische Herstellung von porösem Silicium.

Stelle einer Pore stattfindet. Die besten Ergebnisse erhält man mit *n*-dotierten Silicium-Einkristallen bei Porenwachstum parallel zur kristallographischen *c*-Achse.

Zur Erzeugung von Poren in Mikrometergröße in beliebigen, vorgegebenen Mustern bedient man sich der lithographischen Verfahren, die zur Herstellung von integrierten Elektronik-Schaltkreisen üblich sind. Mit Natronlauge werden zuerst Mulden im gewünschten Muster in die Obefläche einer Siliciumscheibe eingeätzt. Diese Mulden wirken als Keime für die anschließende photoelektrochemische Oxidation. Für Infrarot-Licht, dessen Wellenlänge in der Größenordnung der Porenabstände ist, wirkt solches Material als optisches Gitter, in dem sich Licht bestimmter Wellenlänge nicht ausbreiten kann („photonische Kristalle“).

22.14 Galvanische Zellen für den praktischen Gebrauch

Nur einmal entladbare Batterien werden *Primärbatterien* genannt. Geeignet konstruiert, sind sie jahrelang lagerfähig. Bei *Sekundärbatterien* können die Elektrodenreaktionen durch Anlegen einer äußeren Gegenspannung umgekehrt werden, so dass ein wiederholtes Entladen und Wiederaufladen möglich ist. Sekundärbatterien entladen sich allmählich bei Nichtbenutzung.

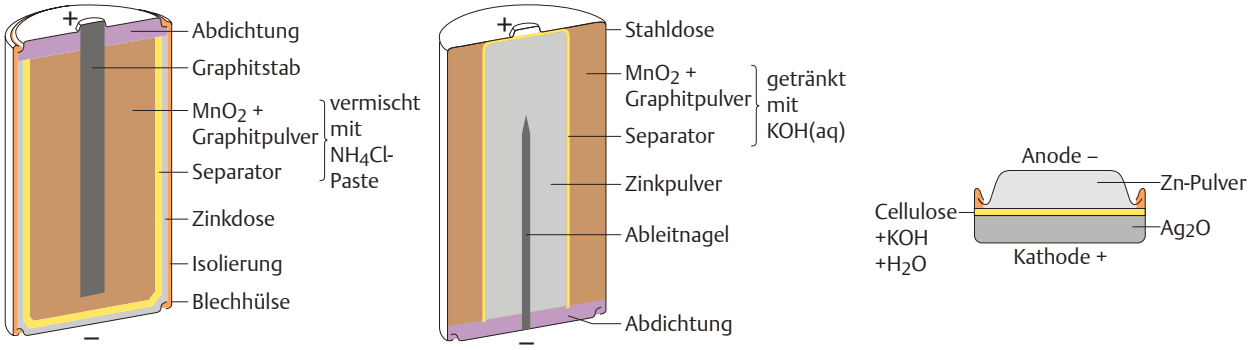
Bei wiederaufladbaren Batterien sind die Bezeichnungen Anode und Kathode nicht eindeutig. Oxidation und Reduktion an den Elektroden werden umgekehrt je nachdem, ob entladen oder geladen wird (vgl. Tab. 22.1, S. 339). Üblicherweise werden die Bezeichnungen im Einklang mit dem Entladeprozess verwendet; die eindeutigen Bezeichnungen Minus- und Plus-Pol sind bei Sekundärbatterien vorzuziehen.

Als preiswerte Primärbatterie für Geräte ohne hohe Anforderungen (z. B. Taschenlampen) dient das *Leclanché-Element* (Zink-Kohle-Batterie; Abb. 22.13a). Die Anode ist ein Zinkbehälter, die Kathode besteht aus Mangan(IV)-oxid-Pulver mit einem eingelassenen Graphitstab; der Elektrolyt ist eine feuchte Paste aus Ammoniumchlorid oder Zinkchlorid. Die Elektrodenvorgänge können durch die nebenstehend genannten Reaktionen ungefähr erfasst werden. Das Leclanché-Element liefert eine Spannung von 1,5 V, die bei Entladung deutlich abfällt.

Primärbatterien

Leclanché-Element:
Anode:
$Zn(s) \rightarrow Zn^{2+} + 2\,e^-$
Kathode:
$e^- + MnO_2(s) + NH_4^+ \rightarrow MnOOH(s) + NH_3$
Elektrolyt: $NH_4Cl(aq)$ oder $ZnCl_2(aq)$

Alkali-Mangan-Zelle (alkaline Zelle):
Anode:
$Zn(s) + 2\,OH^- \rightarrow Zn(OH)_2(s) + 2\,e^-$
Kathode:
$e^- + MnO_2(s) + H_2O \rightarrow MnOOH(s) + OH^-$
Elektrolyt: KOH(aq)



a Leclanché-Element **b Alkali-Mangan-Zelle** **c Zink-Silberoxid-Knopfzelle**

Abb. 22.13 Drei gebräuchliche Primärbatterien.

Die größten Verkaufszahlen aller Batteriesysteme hat die leistungsfähigere *Alkali-Mangan-Zelle* (eigentlich: alkalische Zink-Mangandioxid-Zelle, Abb. 22.13b). Sie funktioniert im Prinzip wie das Leclanché-Element, jedoch mit wässrigem Kaliumhydroxid als Elektrolyt. Als Separator zwischen Anode und Kathode dient ein Vlies aus Cellulose. Die Spannung von 1,5 V fällt während der Entladung nur wenig ab.

Für kleine Apparate dienen Knopfzellen (Abb. 22.13c). Bei der *Zink-Silberoxid-Zelle* (1,55 V) besteht die Anode aus Zinkpulver, die Kathode aus Silberoxid. Als Separator dient eine poröse Celluloseschicht, die mit wässriger Kaliumhydroxid-Lösung als Elektrolyt getränkt ist.

In gleicher Art ist die *Lithium-Mangandioxid-Zelle* aufgebaut, mit metallischem Lithium als Anode und Mangandioxid als Kathode. Weil Lithium mit Wasser reagieren würde, ist der Elektrolyt ein organisches Lösungsmittel wie Ethylencarbonat, in dem ein Lithium-Salz gelöst ist (z. B. $LiBF_4$). Wegen des großen Reduktionspotenzials von Lithium (E^0 = –3,04 V) liegt die Zellenspannung bei 3 V. Diese Zellen sind außerdem in einem größeren Temperaturbereich einsetzbar (–55 bis +85 °C). Unter den nicht wiederaufladbaren Li-Batterien haben die Li-MnO_2-Zellen die größte Verbreitung.

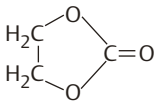
Eine altbekannte Sekundärbatterie ist der *Blei-Akkumulator*, mit einem Minus-Pol aus Blei und einem Plus-Pol aus einem Bleigitter, das mit Blei(IV)-oxid beschichtet ist. Als Elektrolyt dient Schwefelsäure. Das Zellenpotenzial beträgt etwa 2 V. Während der Akkumulator Strom abgibt, wird Schwefelsäure verbraucht, weshalb man aus der Schwefelsäurekonzentration auf den Ladungszustand schließen kann; die Konzentration lässt sich leicht durch eine Dichtemessung feststellen („Spindeln" mit einem Aräometer). Der Blei-Akkumulator ist preiswert in der Herstellung und kann kurzfristig hohe Stromstärken abgeben. Er ist millionenfach im Gebrauch als Anlasserbatterie in Kraftfahrzeugen.

Die früher gebräuchliche Nickel-Cadmium-Zelle ist von der *Nickel-Metallhydrid-Zelle* verdrängt worden (1,2 V). Sie hat als Minus-Pol eine Metalllegierung aus Nickel und Lanthan, die reversibel Wasserstoff-Atome aufnehmen kann.

Die höchste Energiedichte und Zellenspannung (> 120 Wh/kg; 3,6 V) bietet die wiederaufladbare *Lithium-Ionen-Batterie* (Abb. 22.14). Ihr Minus-Pol besteht aus Graphit, in welches Lithium eingelagert ist (Graphit-Einlagerungsverbindung, S. 428). Das Lithium liegt darin in Form von Li^+-Ionen vor, die ihre Valenzelektronen an die Kohlenstoff-Atome abgegeben haben. Das Kathodenmaterial ist ein Metalloxid mit schichtenförmiger Struktur, das Li^+-Ionen in wechselnder Menge zwischen den Schichten einlagern kann, unter Änderung der Oxidationszahl der Metall-Atome. Verwendet werden $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiMn_2O_4$ oder $LiFePO_4$. Als Elektrolyt dient eine Lösung eines Lithium-Salzes in einem organischen Lösungsmittel oder eine Polymermembran, die für Li^+-Io-

Zink-Silberoxid-Zelle:
Anode:
$Zn(s) + 2\,OH^- \rightarrow Zn(OH)_2(s) + 2\,e^-$
Kathode:
$2\,e^- + Ag_2O(s) + H_2O \rightarrow 2\,Ag(s) + 2\,OH^-$
Elektrolyt: KOH(aq)

Lithium-Mangandioxid-Zelle:
Anode:
$Li(s) \rightarrow Li^+ + e^-$
Kathode:
$e^- + Li^+ + MnO_2 \rightarrow LiMnO_2$
Elektrolyt: $Li^+BF_4^-$ in Ethylencarbonat o. ä.:



Sekundärbatterien:
Reaktionspfeil nach rechts gehört zum Entladeprozess

Blei-Akkumulator:
Minus-Pol:
$Pb(s) + HSO_4^- \rightleftarrows PbSO_4(s) + H^+ + 2\,e^-$
Plus-Pol:
$2\,e^- + PbO_2(s) + HSO_4^- + 3\,H^+ \rightleftarrows PbSO_4(s) + 2\,H_2O$
Elektrolyt: $H_2SO_4(aq)$

Nickel-Metallhydrid-Zelle:
Minus-Pol ($x \leq 6$):
$LaNi_5H_x(s) + x\,OH^- \rightleftarrows LaNi_5(s) + x\,H_2O + x\,e^-$
Plus-Pol:
$e^- + NiOOH(s) + H_2O \rightleftarrows Ni(OH)_2(s) + OH^-$
Elektrolyt: KOH(aq)

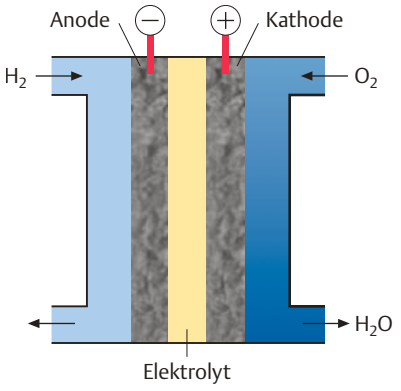


Abb. 22.15 Aufbau einer Brennstoffzelle.

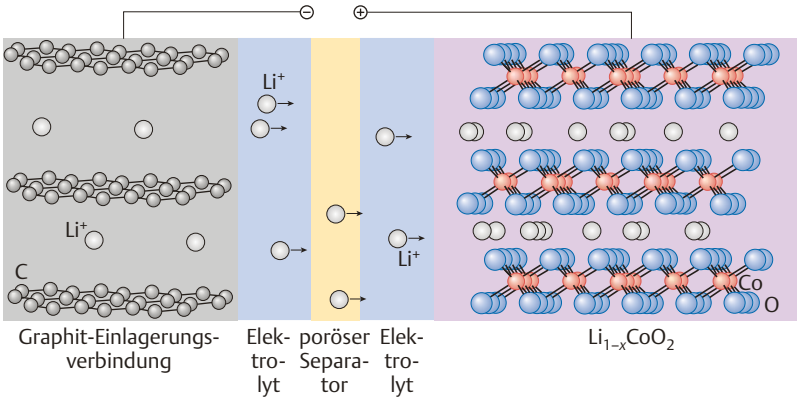


Abb. 22.14 Lithium-Ionen-Batterie. Die Pfeile markieren die Bewegungsrichtung der Li^+-Ionen bei der Entladung.

Lithium-Ionen-Batterie
Minus-Pol ($x \leq 0{,}16$):
$Li_xC(s) \rightleftarrows x\,Li^+ + C(Graphit) + x\,e^-$
Plus-Pol ($x < 0{,}6$):
$x\,e^- + Li_{1-x}CoO_2(s) + x\,Li^+ \rightleftarrows LiCoO_2(s)$
Elektrolyt: $Li^+PF_6^-$ in Ethylencarbonat o. Ä.

nen durchlässig ist (vgl. Formel unten in der Randspalte, mit Li^+ statt H^+). Die Elektroden von Lithium-Ionen-Batterien werden bei Tiefentladung und bei Überladung unbrauchbar, weshalb eine sorgfältige elektronische Kontrolle des Entlade- und Ladevorgangs erforderlich ist. Im Vergleich zum Brennwert von Benzin (13 kWh/kg) ist die Energiedichte einer Lithium-Ionen-Batterie etwa hundertfach geringer.

Wegen ihres Gehalts an Schwermetallen müssen verbrauchte Batterien sachgerecht entsorgt werden. Das gilt ganz besonders für blei-, cadmium- und silberhaltige Zellen. Seit 2013 sind cadmiumhaltige Batterien bis auf wenige Ausnahmen in der Europäischen Union verboten.

22.15 Brennstoffzellen

Bei der Gewinnung von elektrischer Energie durch Verbrennung von Kohle, Öl oder Erdgas dient die Verbrennungswärme zur Erzeugung von Dampf. Der Dampf treibt eine Turbine, die wiederum einen elektrischen Generator treibt. Es wurden große Anstrengungen zur Steigerung der Energieeffizienz unternommen und es werden Wirkungsgrade von 50 bis 60% bei der Umwandlung von Verbrennungswärme in elektrische Energie erreicht.

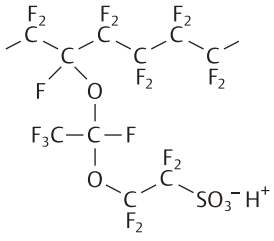
In Brennstoffzellen wird die Verbrennungsenergie von Brennstoffen wie Wasserstoff, Kohlenmonoxid oder Methan direkt in elektrische Energie umgewandelt. Theoretisch sollten 100% der freien Reaktionsenthalpie ΔG als elektrische Energie erhältlich sein, weshalb viel Forschungsarbeit für die Entwicklung wirksamer Brennstoffzellen aufgewandt wird. Es sind Wirkungsgrade bis zu 90% erreicht worden. Allerdings betragen die Wirkungsgrade von Brennstoffzellen, die Wasserstoff, Methan oder Methanol umsetzen, selten mehr als 50%.

Bei der alkalischen Brennstoffzelle wird reiner Wasserstoff und Sauerstoff durch je eine poröse Kohle-Elektrode in eine wässrige Natrium- oder Kaliumhydroxid-Lösung geleitet (Abb. 22.15). Die Gase werden kontinuierlich zugeführt und unter Bildung von Wasser verbraucht, das bei der Betriebstemperatur von 80 – 100 °C verdampft. Die theoretisch erzielbare Spannung liegt bei 1,3 V, bei Stromentnahme sind es ca. 0,7 V.

Anstelle der flüssigen Elektrolytlösung können ionenleitende Polymermembranen verwendet werden (wie auch in Lithium-Ionen-Batterien). Sie bestehen aus einem widerstandsfähigen Kunststoff, dessen langkettige Moleküle negative Ionenladungen an Seitenketten tragen. Die H^+-Gegenionen sind beweglich und wandern durch die Membran von der Anode zur Kathode. Die Arbeitstemperatur liegt bei 80 °C.

Alkalische Brennstoffzelle:
$C|H_2(g)|OH^-|O_2(g)|C$
Anode:
$2\,H_2(g) + 4\,OH^- \rightarrow 4\,H_2O + 4\,e^-$
Kathode:
$4\,e^- + O_2(g) + 2\,H_2O \rightarrow 4\,OH^-$
Gesamtreaktion:
$2\,H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,H_2O(l)$

Protonenleitende Membran-Brennstoffzelle (PEM-Zelle):
Anode:
$H_2(g) \rightarrow 2\,H^+ + 2\,e^-$
Kathode:
$2\,e^- + 2\,H^+ + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O$
Aufbau der Membran z. B.:



Hohe Wirkungsgrade (~70%) weisen Zellen mit festen Metalloxid-Elektrolyten auf, von denen vor allem mit Yttriumoxid dotiertes Zirconiumdioxid zu nennen ist. Der Einbau von Y_2O_3 in ZrO_2 bedingt das Auftreten von O^{2-}-Leerstellen im Kristall und macht ZrO_2 zu einem Anionenleiter; O^{2-}-Ionen können leicht von einem besetzten auf einen unbesetzten Platz wechseln. O^{2-}-Ionen, die an der Kathode durch Reduktion des Sauerstoffs entstehen, können vom Kathoden- zum Anodenbereich durch das ZrO_2 diffundieren. Dazu sind allerdings Betriebstemperaturen um 800 – 1000 °C erforderlich. Die Zellen können auch mit anderen Brennstoffen als Wasserstoff betrieben werden (CO, CH_4).

In der Schmelzcarbonat-Brennstoffzelle wird Methan (oder ein anderer Brennstoff) an einer Nickel-Anode mit Carbonat-Ionen zu CO_2 und H_2O umgesetzt. Das CO_2 wird an der Kathode zusammen mit Luft eingespeist und bildet dort mit reduziertem Sauerstoff Carbonat-Ionen, die durch den Elektrolyten aus geschmolzenen Li_2CO_3/K_2CO_3 bei 650°C zurück zur Anode wandern. Der Wirkungsgrad liegt bei 60%.

Festelektrolyt-Brennstoffzelle (SOFC):
$H_2(g)|Zr_{1-x}Y_xO_{2-x/2}|O_2(g)$
Anode:
$2\,H_2(g) + 2\,O^{2-} \rightarrow 2\,H_2O + 4\,e^-$
Kathode:
$4\,e^- + O_2(g) \rightarrow 2\,O^{2-}$

Schmelzcarbonat-Brennstoffzelle (MCFC):
Anode:
$CH_4 + 4\,CO_3^{2-} \rightarrow 5\,CO_2 + 2\,H_2O + 8\,e^-$
Kathode:
$8\,e^- + 2\,O_2 + 4\,CO_2 \rightarrow 4\,CO_3^{2-}$
Gesamtreaktion:
$CH_4 + 2\,O_2 \rightarrow CO_2 + 2\,H_2O$
Elektrolyt: $Li_2CO_3/K_2CO_3(l)$

Übungsaufgaben

(Lösungen s. S. 650)

Zahlenwerte für Normalpotenziale s. Anhang A (S. 632)

22.1 Formulieren Sie die Halbreaktionen für die Elektrodenvorgänge an inerten Elektroden bei der Elektrolyse von:
a. $Na_2SO_4(aq)$
b. $NaCl(aq)$
c. $CuCl_2(aq)$
d. $CuSO_4(aq)$

22.2 Formulieren Sie die Halbreaktionen für die Elektrodenvorgänge bei der Elektrolyse von $AgNO_3(aq)$ zwischen Silber-Elektroden.

22.3 Berechnen Sie, welche Metallmassen bei folgenden Elektrolysereaktionen abgeschieden werden:
a. Ni aus $Ni^{2+}(aq)$-Lösung, 1,25 A, 30,0 min
b. Bi aus $BiO^+(aq)$-Lösung, 2,50 A, 45,0 min
c. Ag aus $Ag^+(aq)$-Lösung, 3,75 A, 125 min

22.4 Wie viele Minuten braucht man zur Abscheidung von:
a. 6,00 g Cd aus $Cd^{2+}(aq)$-Lösung, 6,00 A
b. 5,00 g In aus $In^{3+}(aq)$-Lösung, 1,50 A

22.5 Bei der Elektrolyse einer sauren Pb^{2+}-Lösung wird $PbO_2(s)$ an der *Anode* abgeschieden.
a. Formulieren Sie die Anoden-Reaktion
b. Wie viel Gramm PbO_2 scheiden sich bei einer Stromstärke von 0,750 A in 25,0 min ab?
c. Wie lange dauert die Abscheidung von allem Blei als PbO_2, wenn die Lösung 2,50 g Pb^{2+} enthält und die Stromstärke 0,750 A beträgt?

22.6
a. Wie viel Coulomb sind durch ein Silber-Coulombmeter geflossen, wenn 0,872 g Ag abgeschieden wurden?
b. Wie groß war die Stromstärke, wenn die Abscheidung in 15,0 min erfolgt ist?

22.7 Welches Volumen an Chlorgas (Normbedingungen) erhält man bei der Elektrolyse von geschmolzenem $MgCl_2$, wenn gleichzeitig 6,50 g Mg abgeschieden werden?

22.8 Welches Volumen an Chlorgas (Normbedingungen) erhält man bei der Elektrolyse von 500 mL einer NaCl-Lösung, wenn gleichzeitig 6,00 L H_2 (Normbedingungen) erhalten werden? Wie groß ist die Stoffmengenkonzentration der OH^--Ionen danach? (nehmen Sie ein unverändertes Lösungsvolumen an).

22.9 125 mL einer Lösung mit $c(CuCl_2)$ = 0,750 mol/L werden mit 3,50 A 45,0 min lang elektrolysiert. Welche Cu^{2+}- und Cl^--Ionenkonzentrationen sind am Ende vorhanden? (nehmen Sie ein unverändertes Lösungsvolumen an).

22.10 Zur Gewinnung von Aluminium wird Aluminiumoxid (Al_2O_3) in einer Schmelze elektrolysiert. Die Elektrodenreaktionen sind:

Anode: $C + 2\,O^{2-} \rightarrow CO_2 + 4\,e^-$
Kathode: $3\,e^- + Al^{3+} \rightarrow Al$

Die Anode besteht aus Kohlenstoff und wird durch die Anodenreaktion verbraucht.
a. Welche Kohlenstoffmasse wird verbraucht, während sich 1,00 kg Al abscheidet?
b. Wie lange dauert es, bis das Aluminium zur Herstellung einer Getränkedose (5,00 g) abgeschieden ist, wenn bei einer Stromstärke von 50 000 A gearbeitet wird und die Ausbeute 90,0 % beträgt?

22.11

a. Wie groß ist ΔE^0 für die Zelle

$Mg|Mg^{2+}\|Sn^{2+}|Sn$?

b. Formulieren Sie die Zellenreaktionen

c. Welche Elektrode ist der Pluspol?

22.12 Verfahren Sie wie in Aufgabe 22.11 für die Zelle

$Ni|Ni^{2+}\|Cu^{2+}|Cu$

22.13

a. Formulieren Sie die Elektrodenreaktionen für die Zelle, in welcher die Gesamtreaktion

$Cl_2(g) + 2\,I^-(aq) \rightarrow 2\,Cl^-(aq) + I_2(s)$

abläuft.

b. Wie groß ist ΔE^0?

c. Welche Elektrode ist die Kathode?

22.14 Für die Zelle

$U|U^{3+}\|Ag^+|Ag$

ist $\Delta E^0 = +2{,}597$ V. Wie groß ist $E^0(U^{3+}|U)$?

22.15 Für die Zelle

$Cu|Cu^{2+}\|Pd^{2+}|Pd$

ist $\Delta E^0 = +0{,}612$ V. Wie groß ist $E^0(Pd^{2+}|Pd)$?

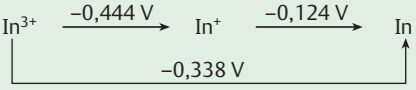
22.16 Wählen Sie aus der Liste mit den Normalpotenzialen im Anhang A eine geeignete Substanz aus, um jeweils eine der folgenden Reaktionen durchzuführen. Nehmen Sie für alle gelösten Stoffe eine Konzentration von 1 mol/L an.

a. Oxidation $Fe \rightarrow Fe^{2+}$, jedoch keine Oxidation $Tl \rightarrow Tl^+$
b. Oxidation $Mn^{2+} \rightarrow MnO_4^-$, jedoch nicht $MnO_2 \rightarrow MnO_4^-$
c. Oxidation $Mn^{2+} \rightarrow MnO_2$, jedoch nicht $Cr^{3+} \rightarrow Cr_2O_7^{2-}$
d. Reduktion $Fe^{2+} \rightarrow Fe$, jedoch keine Reduktion $Mn^{2+} \rightarrow Mn$
e. Reduktion $PbO_2 \rightarrow Pb^{2+}$, jedoch nicht $MnO_2 \rightarrow Mn^{2+}$
f. Reduktion $I_2 \rightarrow I^-$, jedoch nicht $Cu^{2+} \rightarrow Cu$

22.17 Vervollständigen Sie die folgenden Gleichungen und sagen Sie voraus, ob die Reaktionen in saurer Lösung stattfinden. Nehmen Sie für alle beteiligten Stoffe Einheitsaktivitäten an.

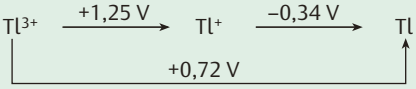
a. $H_2O_2 + Cu^{2+} \rightarrow Cu + O_2$
b. $H_2O_2 + Ag^+ \rightarrow Ag + O_2$
c. $PbO_2 + Cl^- \rightarrow Pb^{2+} + Cl_2$
d. $Ag^+ + Fe^{2+} \rightarrow Ag + Fe^{3+}$
e. $Au + Cl_2 \rightarrow Au^{3+} + Cl^-$
f. $I^- + NO_3^- \rightarrow I_2 + NO$
g. $Mn^{2+} + Cr_2O_7^{2-} \rightarrow MnO_4^- + Cr^{3+}$
h. $H_2SO_3 + H_2S \rightarrow S$
i. $MnO_4^- + Mn^{2+} \rightarrow MnO_2$
j. $Hg + Hg^{2+} \rightarrow Hg_2^{2+}$
k. $Mn^{2+} \rightarrow MnO_2 + Mn$

22.18 Folgendes Schema von Normalpotenzialen gilt in saurer Lösung:



a. Ist das In^+-Ion stabil gegen Disproportionierung?
b. Welches Ion wird gebildet, wenn In-Metall mit $H^+(aq)$ reagiert?
c. Reagiert Indium mit Chlor? Welches ist das Produkt?

22.19 Beantworten Sie die gleichen Fragen wie in Aufgabe 22.18 für Thallium anstelle von Indium.



22.20

			Gesucht
a.	$E^0(Ti^{3+}\|Ti^{2+})$	$= -0{,}369$ V	$E^0(Ti^{3+}\|Ti)$
	$E^0(Ti^{2+}\|Ti)$	$= -1{,}630$ V	
b.	$E^0(Co^{2+}\|Co)$	$= -0{,}282$ V	$E^0(Co^{3+}\|Co^{2+})$
	$E^0(Co^{3+}\|Co)$	$= +0{,}418$ V	
c.	$E^0(Au^+\|Au)$	$= +1{,}692$ V	$E^0(Au^{3+}\|Au^+)$
	$E^0(Au^{3+}\|Au)$	$= +1{,}498$ V	
d.	$E^0(Eu^{3+}\|Eu)$	$= -1{,}991$ V	$E^0(Eu^{2+}\|Eu)$
	$E^0(Eu^{3+}\|Eu^{2+})$	$= -0{,}350$ V	

Geben Sie für jeden Fall an, ob das Ion mit der mittleren Oxidationszahl in wässriger Lösung disproportioniert, ob das Metall mit $H^+(aq)$ reagiert und falls es das tut, welches Ion dann entsteht.

22.21 Gegeben:

$PbSO_4 + 2\,e^- \rightleftarrows Pb + SO_4^{2-}$ $\quad E^0 = -0{,}359$V
$Pb^{2+} + 2\,e^- \rightleftarrows Pb$ $\quad E^0 = -0{,}126$V

a. Formulieren Sie die Gesamtreaktion für die Zelle mit diesen Halbreaktionen.
b. Notieren Sie die Anordnung der Zelle.
c. Berechnen Sie ΔE^0 der Zelle.
d. Berechnen Sie ΔG^0 für die Zellenreaktion.

22.22 Gegeben:

$AgI + e^- \rightleftarrows Ag + I^-$ $\quad E^0 = -0{,}152$V
$Ag^+ + e^- \rightleftarrows Ag$ $\quad E^0 = +0{,}799$V

Formulieren Sie die Gesamtreaktion für die Zelle mit diesen Halbreaktionen

a. Notieren Sie die Anordnung der Zelle.
b. Berechnen Sie ΔE^0 der Zelle.
c. Berechnen Sie ΔG^0 für die Zellenreaktion.

22.23 Entwerfen Sie eine Zelle für die Reaktion

$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$

Berechnen Sie ΔE^0 für die Zelle und ΔG^0 für die Reaktion.

22.24 Entwerfen Sie eine Zelle für die Reaktion

$2\,H_2 + O_2 \rightarrow 2\,H_2O$

in saurer Lösung. Berechnen Sie ΔE^0 für die Zelle und ΔG^0 für die Reaktion.

22.25

a. Berechnen Sie die elektromotorische Kraft der Standard-Zelle für die Reaktion

$Cl_2(g) + 2\,Br^-(aq) \rightarrow 2\,Cl^-(aq) + Br_2(l)$

b. Wie groß ist ΔG^0 für die Reaktion?
c. Wie groß ist ΔS^0 wenn $\Delta H^0 = -93{,}09$ kJ/mol?

22.26 Gegeben:

$XeF_2(aq) + 2\,H^+(aq) + 2\,e^- \rightarrow Xe(g) + 2\,HF(aq)$
$\Delta E^0 = +2{,}64$ V

a. Berechnen Sie ΔG^0 für die Reaktion
$XeF_2(aq) + H_2(g) \rightarrow Xe(g) + 2\,HF(aq)$
b. Die freie Standard-Bildungsenthalpie für HF(aq) ist $\Delta G_f^0 = -276{,}48$ kJ/mol. Wie groß ist ΔG_f^0 für $XeF_2(aq)$?

22.27 Berechnen Sie mit Hilfe der Normalpotenziale die Gleichgewichtskonstanten für folgende Reaktionen:

a. $Ni(s) + Sn^{2+}(aq) \rightleftarrows Ni^{2+}(aq) + Sn(s)$
b. $Cl_2(g) + H_2O \rightleftarrows H^+(aq) + Cl^-(aq) + HOCl(aq)$
c. $4\,H^+(aq) + 4\,Br^-(aq) + O_2(g) \rightleftarrows 2\,Br_2(l) + 2\,H_2O$

22.28 Berechnen Sie die elektromotorische Kraft für die Zellen, die aus den folgend angegebenen Halbzellen bestehen. Formulieren Sie jeweils die Gesamtreaktion und geben Sie an, welche Elektrode der Pluspol ist.

a. $Mg\,|\,Mg^{2+}$(0,050 mol/L) und $Ni\,|\,Ni^{2+}$(1,50 mol/L)
b. $Cd\,|\,Cd^{2+}$(0,060 mol/L) und $Ag\,|\,Ag^+$(2,50 mol/L)
c. $Zn\,|\,Zn^{2+}$(0,050 mol/L) und Cl_2(127 kPa)$\,|\,Cl^-$(0,050 mol/L)

22.29 Wie groß ist $c(Cd^{2+})$ in der Zelle

$Zn\,|\,Zn^{2+}$(0,090 mol/L)$\,\|\,Cd^{2+}\,|\,Cd$

wenn die elektromotorische Kraft der Zelle 0,400 V beträgt?

22.30 Wie groß ist $c(Ag^+)$ in der Zelle

$Cu\,|\,Cu^{2+}$(3,50 mol/L)$\,\|\,Ag^+\,|\,Ag$

wenn die EMK der Zelle 0,350 V beträgt?

22.31

a. Läuft folgende Reaktion ab, wenn die Konzentration aller gelösten Substanzen 1,0 mol/L beträgt?

$MnO_2(s) + 4\,H^+(aq) + 2\,Cl^-(aq) \rightarrow Mn^{2+}(aq) + 2\,H_2O + Cl_2(g)$

b. Läuft die Reaktion ab, wenn $c(H^+) = 10{,}0$ mol/L und $c(Cl^-) = 10{,}0$ mol/L?

22.32 Für die Halbreaktion

$Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6\,e^- \rightarrow 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O$

ist $E^0 = +1{,}36$ V. Wie groß ist das Reduktionspotenzial, wenn der *p*H-Wert auf 1 gebracht wird? (alle anderen Ionenkonzentrationen sollen bei 1 mol/L bleiben).

22.33 Wie ändert sich das Elektrodenpotenzial für die Halbreaktion

$M^{2+} + 2e^- \rightleftarrows M$,

wenn die Metallionenkonzentration

a. verdoppelt wird?
b. halbiert wird?

22.34

a. Wie groß ist ΔE^0 für die Zelle

$Sn\,|\,Sn^{2+}\,\|\,Pb^{2+}\,|\,Pb$?

b. Während des Betriebs nimmt in der Zelle $c(Sn^{2+})$ zu und $c(Pb^{2+})$ ab. Wie groß sind die Konzentrationen wenn die elektromotorische Kraft der Zelle den Wert Null erreicht? Nehmen Sie an, dass beide Halbzellen das gleiche Volumen haben.

22.35 Eine Zelle besteht aus zwei $H^+\,|\,H_2$-Halbzellen, eine mit $c(H^+) = 0{,}025$ mol/L, die andere mit $c(H^+) = 5{,}00$ mol/L. In beiden Halbzellen ist $p(H_2) = 101{,}3$ kPa.

a. Welche Vorgänge finden in der Zelle statt?
b. Wie groß ist die elektromotorische Kraft?
c. Wie groß ist die EMK, wenn an der Anode $p(H_2) = 202{,}6$ kPa und an der Kathode $p(H_2) = 10{,}13$ kPa ist?

22.36 Eine Zelle besteht aus zwei $Ga\,|\,Ga^{3+}$-Halbzellen, eine mit $c(Ga^{3+}) = 2{,}00$ mol/L, die andere mit $c(Ga^{3+}) = 0{,}300$ mol/L.

a. Welche Vorgänge finden in der Zelle statt?
b. Wie groß ist die elektromotorische Kraft?
c. Welche Elektrode ist der Minuspol?

22.37 Kann man den Endpunkt einer Säure-Base-Titration potenziometrisch messen? Wenn ja, welche Elektroden wären zu verwenden?

22.38 Was ist der schwerwiegende Nachteil von Lithium-Ionen-Batterien im Vergleich zu Benzin als Energievorrat zum Antrieb von Automobilen?

23 Wasserstoff

Übersicht

23.1 Vorkommen und physikalische Eigenschaften · *364*

23.2 Herstellung von Wasserstoff · *365*

23.3 Chemische Eigenschaften des Wasserstoffs · *366*

23.4 Technische Verwendung von Wasserstoff · *368*

Übungsaufgaben · *369*

Zusammenfassung

Wasserstoff ist ein Gas mit sehr niedrigem Schmelz- und Siedepunkt und von geringer Dichte. Er wird technisch durch „Steam Reforming" aus CH_4 und Wasserdampf, aus Koks und Wasserdampf (Wassergas), oder aus Eisen und Wasserdampf hergestellt. Als Nebenprodukt fällt er beim „Cracken" von Erdöl und bei der Elektrolyse von wässriger Natriumchlorid-Lösung an. Die Gewinnung durch Elektrolyse von Wasser ist kostspielig, liefert aber sehr reinen Wasserstoff.

Im Labormaßstab wird Wasserstoff durch Reaktionen von unedlen Metallen mit Säuren, Wasser oder Basen hergestellt.

Wegen der relativ hohen H—H-Bindungsenergie erfordern Reaktionen des Wasserstoffs meist höhere Temperaturen. Mit Alkali- und Erdalkalimetallen (außer Be) bilden sich *salzartige Hydride*, in denen das Hydrid-Ion H^- vorkommt. Mit einer Reihe von Übergangsmetallen werden *Einlagerungshydride* mit metallischen Eigenschaften gebildet. In *Wasserstoff-Verbindungen der Nichtmetalle* sind die H-Atome *kovalent* gebunden. Wasserstoff reagiert mit vielen Nichtmetallen, wobei unter anderem Halogenwasserstoffe HX (X = Halogen), Wasser, H_2S, NH_3 oder Kohlenwasserstoffe entstehen. In diesen Verbindungen sind die H-Atome die Träger einer partiell positiven Ladung. In den Ionen $[BH_4]^-$ und $[AlH_4]^-$ sind sie dagegen die elektronegativeren Bindungspartner; diese Ionen enthalten partiell neagtiv geladene H-Atome und sind starke Reduktionsmittel.

Viele Metalloxide können mit Wasserstoff zu den Metallen reduziert werden. Aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff wird unter Druck, hoher Temperatur und bei Anwesenheit eines Katalysators Methanol (H_3COH) hergestellt. Wasserstoff wird in vielfältiger Weise als Brennstoff und in der chemischen Synthese eingesetzt.

Schlüsselworte (s. Glossar)

Steam Reforming
Wassergas
Kohlenoxid-Konvertierung
Cracken

Hydrid-Ion
Einlagerungshydrid
Knallgas

Wasserstoff nimmt im Periodensystem der Elemente eine Sonderstellung ein. Das Wasserstoff-Atom hat nur ein Valenzelektron und ist somit mit den Elementen der 1. Hauptgruppe zu vergleichen; andererseits fehlt dem Wasserstoff-Atom gerade ein Elektron, um die Edelgaskonfiguration des Helium-Atoms zu erreichen und ist somit mit den Elementen der 7. Hauptgruppe vergleichbar. Wasserstoff unterscheidet sich in seinen chemischen Eigenschaften deutlich sowohl von den Elementen der 1. wie der 7. Hauptgruppe. Er ist elektronegativer als die ersteren aber weniger elektronegativ als die letzteren. Ein wesentlicher Grund für die Sonderstellung des Wasserstoffs ist sein kleiner Atomradius.

23.1 Vorkommen und physikalische Eigenschaften

Etwa 15 % aller Atome im Bereich der Erdoberfläche (Erdreich, Ozeane und Atmosphäre) sind Wasserstoff-Atome. Wegen der geringen Masse des Wasserstoff-Atoms beträgt der Massenanteil des Wasserstoffs jedoch nur etwa 0,9 %. Im Weltall ist Wasserstoff mit Abstand das häufigste Element; die Sonne besteht zu 50 % ihrer Masse aus Wasserstoff.

Auf der Erde kommt Wasserstoff fast ausschließlich in gebundener Form vor, und zwar hauptsächlich im Wasser. Daneben ist Wasserstoff ein Bestandteil in Kohlenwasserstoffen (Erdöl und Erdgas) und in den organischen Verbindungen der belebten Natur. Als H_2 kommt er nur im Erdgas und in vulkanischen Gasen in unbedeutender Menge vor.

Wasserstoff besteht aus H_2-Molekülen. Das Molekül ist unpolar; die sehr schwachen intermolekularen Anziehungskräfte kommen in den niedrigen Werten für den normalen Siedepunkt (–252,7 °C), Schmelzpunkt (–259,1 °C) und der kritischen Temperatur (–240 °C bei 1310 kPa) zum Ausdruck. Wasserstoff ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas, das in Wasser kaum löslich ist; bei Raumtemperatur und 101,3 kPa lösen sich nur 2 mL Wasserstoffgas in 1 L Wasser. Seine Dichte ist sehr gering; unter Normbedingungen hat das Gas eine Dichte von 0,0899 g/L (Dichte von Luft zum Vergleich: 1,30 g/L). Wegen ihrer geringen Masse bewegen sich die H_2-Moleküle im Gas sehr schnell (vgl. Abschnitt 10.7, S. 161; 10.8, S. 162), daher hat Wasserstoff ein großes Diffusionsvermögen und eine relativ große Wärmeleitfähigkeit.

Wasserstoff (H_2)

Sdp.: –252,7 °C bei 101,3 kPa
Smp.: –259,1 °C

Drei Isotope des Wasserstoffs sind bekannt. Am häufigsten ist das Isotop ^1_1H, das 99,985 % des natürlich vorkommenden Wasserstoffs ausmacht. Wasserstoff ist das einzige Element, dessen Isotope eigene Namen und eigene Elementsymbole haben. Das Isotop ^2_1H wird Deuterium oder schwerer Wasserstoff genannt und wird auch mit dem Symbol D bezeichnet; sein Anteil im natürlichen Wasserstoff beträgt 0,015 %. Das Isotop ^3_1H heißt Tritium (Symbol T) und ist radioaktiv; es kann künstlich hergestellt werden und kommt in Spuren (10^{-15} %) in der Natur vor, wo es in der Atmosphäre durch die Einwirkung der kosmischen Strahlung auf Luft entsteht.

Isotope des Wasserstoffs:

^1_1H ^2_1H (Deuterium)
^3_1H (Tritium)

Halbwertszeit von Tritium: 12,35 Jahre

23.2 Herstellung von Wasserstoff

23.2.1 Technische Herstellungsverfahren

Wasserstoff wird in großen Mengen in der chemischen Industrie eingesetzt. Die wichtigsten technischen Verfahren zu seiner Gewinnung sind die folgenden.

„Steam Reforming“ ist ein Prozess zur Herstellung großer Wasserstoffmengen aus Kohlenwasserstoffen, vor allem aus dem im Erdgas enthaltenen Methan (CH_4). Es wird mit Wasserdampf bei etwa 900 °C über einen Nickel-Katalysator geleitet, wobei im Wesentlichen Kohlenmonoxid und Wasserstoff entstehen. Das Kohlenmonoxid wird mit weiterem Wasserdampf bei 450 °C an einem Katalysator durch *„Kohlenoxid-Konvertierung“* zu weiterem Wasserstoff und Kohlendioxid umgesetzt. Das Kohlendioxid kann aus dem Gasgemisch unter Druck mit kaltem Wasser oder mit der Lösung einer schwachen Base (zum Beispiel Diethanolamin, $HN(CH_2{-}CH_2{-}OH)_2$) ausgewaschen werden; das Kohlendioxid ist löslich, Wasserstoff nicht.

Steam Reforming:

$$CH_4(g) + H_2O(g) \xrightarrow[900\,^\circ C]{(Ni)} CO(g) + 3\,H_2(g)$$

Kohlenoxid-Konvertierung:

$$CO(g) + H_2O(g) \xrightarrow[450\,^\circ C]{(Co_3O_4)} CO_2(g) + H_2(g)$$

Steam-Reforming ist auch mit anderen organischen Verbindungen möglich. Für kleine Anlagen bietet sich zum Beispiel die Wasserstoff-Gewinnung aus Methanol (H_3COH) an. Die nebenstehende Reaktionsgleichung ist idealisiert, es entsteht immer auch CO, das fast immer stört. Die Reforming-Reaktionen sind endotherm.

$$H_3COH + H_2O \xrightarrow[270\,^\circ C]{(Cu/ZnO/Al_2O_3)} 3\,H_2 + CO_2$$

„Wassergas“. Koks besteht im Wesentlichen aus Kohlenstoff; er wird durch „Verkokung“ von Steinkohle erhalten (S. 429). Koks und Wasserdampf reagieren bei hohen Temperaturen (800 – 1000 °C) zu „Wassergas“, einer Mischung aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Da sowohl Kohlenmonoxid wie Wasserstoff brennbar sind, kann Wassergas als Brennstoff dienen. Wenn Wassergas als Quelle für Wasserstoff dienen soll, muss das Kohlenmonoxid entfernt werden; dies erfolgt hauptsächlich durch die Kohlenoxid-Konvertierung und Auswaschen des entstandenen Kohlendioxids. Restgehalte von CO und CO_2 können bei tiefer Temperatur ausgefroren werden.

Wassergas:

$$H_2O(g) + C(s) \rightarrow CO(g) + H_2(g) \qquad \Delta H = 131{,}4\ kJ/mol$$

Die benötigte Energie für die endotherme Bildung des Wassergases wird durch Verbrennung eines Teils des Kokses erhalten. Dazu wird abwechselnd Luft und Wasserdampf über den Koks geleitet; im ersten Fall verbrennt der

Koks und heizt sich auf („Heißblasen“), im zweiten Fall tritt unter Abkühlung die Bildung des Wassergases ein („Kaltblasen“).

$Fe(s) + H_2O(g) \rightarrow FeO(s) + H_2(g)$

Eisen und Wasserdampf. Eisen reagiert mit Wasserdampf bei Temperaturen über 650 °C unter Bildung von Wasserstoff.

„Cracken“. Bei der Raffination von Erdöl werden Kohlenwasserstoffe bei höheren Temperaturen in kleinere Moleküle zerlegt (vgl. S. 499). Dabei kann Wasserstoff als Nebenprodukt auftreten.

Elektrolyse von NaCl-Lösung:

$2\,Na^+(aq) + 2\,Cl^-(aq) + 2\,H_2O \rightarrow 2\,Na^+(aq) + 2\,OH^-(aq) + H_2(g) + Cl_2(g)$

Elektrolyse einer Natriumchlorid-Lösung. Zur Gewinnung von Natriumhydroxid werden konzentrierte wässrige Lösungen von Natriumchlorid elektrolysiert. Dabei sind Wasserstoff und Chlor Nebenprodukte.

Elektrolyse von Wasser:

$2\,H_2O(l) \rightarrow 2\,H_2(g) + O_2(g)$

Elektrolyse von Wasser. Wasser, dem zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit etwas Schwefelsäure oder Natriumhydroxid zugesetzt wurde, kann durch Elektrolyse in die Elemente zerlegt werden. Der so erhaltene Wasserstoff ist sehr rein und wird zum Beispiel in der Nahrungsmittelindustrie eingesetzt (z. B. „Fetthärtung“ durch katalytische Hydrierung von Pflanzenölen). Wegen des hohen Preises der elektrischen Energie ist so erhaltener Wasserstoff relativ teuer.

23.2.2 Laboratoriumsmethoden

Metall + Säure. Unedle Metalle reagieren mit Säuren unter Bildung von Wasserstoff. Bei einem *p*H-Wert von Null, d. h. $c(H^+) = 1$ mol/L, reagieren alle Metalle mit negativem Normalpotenzial mit Säuren. Manche Metalle, wie zum Beispiel Blei, reagieren allerdings recht langsam, andere wiederum sehr heftig (z. B. Ca, Sr, Ba, Na, K). Die Reaktionen von Salzsäure oder Schwefelsäure mit Magnesium, Zink oder Eisen lassen sich gut handhaben.

$Zn(s) + 2\,H^+ \rightarrow Zn^{2+}(aq) + H_2(g)$

$Fe(s) + 2\,H^+ \rightarrow Fe^{2+}(aq) + H_2(g)$

Metall + Wasser. Bei *p*H = 7 ist das Reduktionspotenzial für die Reaktion

$$2\,e^- + 2\,H^+(aq) \rightarrow H_2(g) \qquad E = -0{,}41\,V$$

Für Metalle mit negativerem Reduktionspotenzial ist Wasser sauer genug, um die Reaktion zu ermöglichen. Viele Metalle (zum Beispiel Aluminium) sind allerdings auf der Oberfläche von einer Oxidschicht umhüllt und reagieren dann nicht, in anderen Fällen verläuft die Reaktion sehr langsam. Die Alkalimetalle sowie die Erdalkalimetalle Calcium, Strontium und Barium reagieren bei Raumtemperatur lebhaft mit Wasser.

$2\,Na(s) + 2\,H_2O \rightarrow 2\,Na^+(aq) + 2\,OH^-(aq) + H_2(g)$

$Ca(s) + 2\,H_2O \rightarrow Ca^{2+}(aq) + 2\,OH^-(aq) + H_2(g)$

Metall + Base. Manche Metalle sind so unedel, dass sie selbst in basischer Lösung Wasser zu Wasserstoff reduzieren können. Vor allem, wenn dabei ein komplexes Anion entsteht, sind diese Reaktionen möglich. Aluminium und Zink reagieren so, auch Silicium reagiert mit Basen.

$2\,Al(s) + 2\,OH^-(aq) + 6\,H_2O \rightarrow 3\,H_2(g) + 2\,Al(OH)_4^-(aq)$

Tetrahydroxidoaluminat

$Zn(s) + 2\,OH^-(aq) + 2\,H_2O \rightarrow H_2(g) + Zn(OH)_4^{2-}(aq)$

Tetrahydroxidozinkat

$Si(s) + 4\,OH^-(aq) \rightarrow 2\,H_2(g) + SiO_4^{4-}(aq)$

(Ortho-)Silicat

Wasserstoff kann auch gut aus Metallhydriden und Wasser hergestellt werden. Diese Reaktion wird im nächsten Abschnitt behandelt.

23.3 Chemische Eigenschaften des Wasserstoffs

Die Bindungsenergie der H—H-Bindung beträgt 431 kJ/mol. Bei den Reaktionen des Wasserstoffs muss die Bindung aufgebrochen werden, um neue Bindungen knüpfen zu können. Da die Bindungsenergie relativ hoch ist, finden die meisten Reaktionen des Wasserstoffs erst bei höheren Temperaturen statt.

Mit Alkali- und Erdalkalimetallen, d. h. mit Elementen der 1. und 2. Hauptgruppe, ausgenommen Beryllium, bildet Wasserstoff **salzartige Hydride**. Das Hydrid-Ion H^- in diesen Verbindungen ist isoelektronisch zum Helium-Atom; es erreicht diese stabile Elektronenkonfiguration durch die Aufnahme eines Elektrons von einem Metall-Atom. Da die Elektronenaffinität des Wasserstoffs nicht besonders groß ist (−73 kJ/mol), reagiert Wasserstoff unter Bildung von Hydrid-Ionen nur mit stark reduzierend wirkenden Metallen. Die Verbindungen haben die typischen Strukturen von Ionen-Verbindungen:

- NaCl-Typ: LiH, NaH, KH, RbH, CsH
- Rutil-Typ: MgH_2
- CaF_2-Typ (bei höheren Temp.): CaH_2, SrH_2, BaH_2

Mit Wasser reagieren diese Hydride unter Bildung von Wasserstoff.

$$2\,Na(s) + H_2(g) \rightarrow 2\,NaH(s)$$
Natriumhydrid

$$Ca(s) + H_2(g) \rightarrow CaH_2(s)$$
Calciumhydrid

$$H^- + H_2O \rightarrow H_2(g) + OH^-(aq)$$

Mit den Übergangsmetallen der 3. bis 5. Nebengruppe und mit Chrom, Nickel und Palladium bildet Wasserstoff **Einlagerungsverbindungen**. Diese sind nichtstöchiometrische Verbindungen; ihre Zusammensetzung hängt von den Herstellungsbedingungen ab. Palladium kann zum Beispiel ein Gasvolumen von Wasserstoff aufnehmen, das bis zu 900-mal größer ist als sein eigenes Volumen. In ihren Eigenschaften sind die Einlagerungshydride den Metallen ähnlich, zum Beispiel leiten sie den elektrischen Strom. Der Name Einlagerungsverbindung bringt zum Ausdruck, dass die Wasserstoff-Atome in die Lücken der Metall-Atompackung eingelagert werden, und zwar werden in erster Linie die Tetraederlücken (s. S. 188) in der dichtesten Kugelpackung von Metall-Atomen besetzt.

Die genannten Metalle und einige ihrer Legierungen nehmen ebenso wie Magnesium den Wasserstoff bis zu einer Grenzzusammensetzung kontinuierlich auf (dazu kann Druck notwendig sein). Beim Erwärmen wird der Wasserstoff wieder abgegeben. Es hat viele vergebliche Bemühungen gegeben, solche Metalle als Speichermedium für Wasserstoff einzusetzen. Die beim Beladen freiwerdende und beim Entladen aufzuwendende Wärmeenergie ist für eine praktische Anwendung jedoch zu hoch. Eines der wenigen Anwendungsbeispiele ist die Nickel-Metallhydrid-Batterie mit $LaNi_5$ als Elektrode (s. S. 359).

Die Bindungsverhältnisse in den Einlagerungshydriden sind als metallisch anzusehen, wobei in einem gewissen Ausmaß Elektronenpaarung auftritt. Die Übergangsmetalle haben in der Regel ungepaarte Elektronen und sind paramagnetisch. Bei der Aufnahme von Wasserstoff nimmt der Paramagnetismus ab, und somit müssen sich Elektronen des Wasserstoffs mit Elektronen des Metalls paaren. Der Wasserstoff wird nicht in Form von H_2-Molekülen eingelagert, sondern atomar unter Spaltung der H—H-Bindungen. Damit steht die katalytische Wirksamkeit der Übergangsmetalle (vor allem Ni, Pd und Pt) bei Hydrierungsreaktionen im Einklang.

Wasserstoff-Verbindungen der Nichtmetalle. In diesen Verbindungen sind die Wasserstoff-Atome kovalent gebunden. Mit Halogenen reagiert Wasserstoff unter Bildung der farblosen, gasförmigen Halogenwasserstoffe, die aus polaren Molekülen bestehen. Die Reaktion mit Fluor oder Chlor erfolgt bei Raumtemperatur oder darunter, die Reaktion mit Brom oder Iod erfordert höhere Temperaturen (400 – 600 °C; Näheres s. S. 260f., 270f., 376).

$$H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2\,HCl\,(g)$$

Die Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff ist stark exotherm und wird zur Erzeugung hoher Temperaturen (ca. 2800 °C) mit einem geeigneten Brenner genutzt. Gemische von Wasserstoff und Sauerstoff explodieren bei Zündung sehr heftig („Knallgas“). Die Reaktion von Wasserstoff mit Schwefel erfordert höhere Temperaturen; bei 600 °C reagiert Schwefeldampf an einem Katalysator unter Bildung von Schwefelwasserstoff.

$$2\,H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,H_2O(g)$$

$$H_2(g) + S(g) \xrightarrow{(MoS_2)} H_2S(g)$$

Die Reaktion von Wasserstoff mit Stickstoff erfordert einen hohen Druck, hohe Temperatur und die Anwesenheit eines Katalysators (*Haber-Bosch-Verfahren*, vgl. Abschnitt 27.6, S. 409). Ähnliche Bedingungen sind auch für die Reak-

$$2\,H_2(g) + C(s) \rightarrow CH_4(g)$$

tion mit fein verteiltem Kohlenstoff zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen notwendig *(„Kohlehydrierung", Bergius-Verfahren)*.

Wasserstoff, der bei der Reaktion eines Metalls mit einer Säure oder bei der Elektrolyse frisch gebildet wird, weist bei manchen Umsetzungen eine höhere Reaktivität auf als gasförmiges H_2. In der älteren Literatur wird solcher Wasserstoff als **„naszierender" Wasserstoff** („in statu nascendi" = „im Zustand des Geborenwerdens") bezeichnet. Die erhöhte Reaktivität wurde früher der Anwesenheit von H-Atomen zugeschrieben, ist jedoch auf die katalytische Wirkung der mit Wasserstoff beladenen Metalloberfläche zurückzuführen. So erhaltener Wasserstoff reagiert mit Arsen- und Antimon-Verbindungen unter Bildung von gasförmigem AsH_3 bzw. SbH_3.

$$As^{3+}(aq) + 6\,H(g) \rightarrow AsH_3(g) + 3\,H^+(aq)$$

Wasserstoff wirkt gegenüber vielen Substanzen als Reduktionsmittel. Metalloxide können mit Wasserstoff zu den Metallen reduziert werden. Einige Metalle (z. B. Mo, W) werden auf diesem Weg technisch hergestellt. Das Verfahren ist kostspielig und wird nur angewandt, wenn es keine kostengünstigere Alternative gibt.

$$CuO(s) + H_2(g) \rightarrow Cu(s) + H_2O(g)$$
$$WO_3(s) + 3\,H_2(g) \rightarrow W(s) + 3\,H_2O(g)$$

Wenn die Reaktivität des Wasserstoffs nicht groß genug ist, helfen häufig Hydrierungskatalysatoren, vor allem die Metalle Nickel, Palladium und Platin. Zum Beispiel reagiert Kohlenmonoxid mit Wasserstoff unter Druck bei hohen Temperaturen in Anwesenheit eines Katalysators unter Bildung von Methanol.

$$CO(g) + 2\,H_2(g) \rightarrow H_3COH(g)$$
Methanol

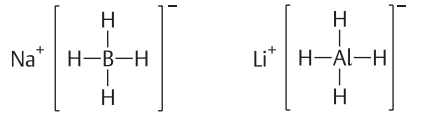
In den Wasserstoff-Verbindungen der Nichtmetalle liegen polare, kovalente Bindungen vor, in denen das Wasserstoff-Atom der elektropositivere Partner ist. Wegen der hohen Ionisierungsenergie des Wasserstoff-Atoms (1312 kJ/mol) und des großen Verhältnisses Ladung/Radius für das Proton existieren keine freien H^+-Ionen in chemischen Systemen. Auch in Säuren ist das Wasserstoff-Atom kovalent gebunden; bei der Dissoziation wird das Proton von einem Wasser-Molekül ($\rightarrow H_3O^+$) oder einer anderen Base übernommen und kovalent gebunden.

$$4\ NaH + B(OCH_3)_3 \longrightarrow Na[BH_4] + 3\ NaOCH_3$$

$$4\ LiH + AlCl_3 \longrightarrow Li[AlH_4] + 3\ LiCl$$

$$Na + Al + 2\ H_2 \xrightarrow[150\ bar]{150\ °C} Na[AlH_4]$$

Beryllium, Bor und Aluminium bilden mit Wasserstoff Verbindungen, in denen die H-Atome kovalent gebunden sind, aber die Rolle des elektronegativeren Partners übernehmen. Diese Verbindungen verhalten sich in mancher Hinsicht ähnlich wie die ionischen Hydride; sie reagieren zum Beispiel mit Säuren unter Bildung von H_2 und sie haben stark reduzierende Eigenschaften. Für chemische Synthesen nützliche Verbindungen sind die Tetrahydridoborate und Tetrahydridoaluminate. Sie werden aus Alkalimetallhydriden in Lösung in Diethylether hergestellt. $Na[AlH_4]$ kann auch aus den Elementen unter Druck erhalten werden.



Natrium-tetrahydridoborat — Lithium-tetrahydridoaluminat

23.4 Technische Verwendung von Wasserstoff

Wasserstoff wird in erster Linie für folgende Zwecke gebraucht:

- Herstellung von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff (Haber-Bosch-Verfahren; s. Abschnitt 27.6, S. 409).
- Herstellung von reinem Chlorwasserstoff aus Chlor und Wasserstoff.
- Synthese von Methanol aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff.
- Synthese weiterer Substanzen in der chemischen Industrie, zum Beispiel Wasserstoffperoxid (H_2O_2), Iodwasserstoff, zahlreiche organische Verbindungen.
- Bei der Raffination von Erdöl (s. S. 499).
- Hydrierung von Pflanzenölen zur Gewinnung von Fetten (Margarine; s. Abschnitt 34.3, S. 565).
- Als Reduktionsmittel bei der Gewinnung bestimmter Metalle (Mo, W, Re).
- Als Brennstoff zum Schweißen und für andere Zwecke, bei denen eine heiße Flamme benötigt wird.
- Als Treibstoff für Raketen und in Zukunft vielleicht auch für Flugzeuge und Landfahrzeuge (flüssiger oder komprimierter Wasserstoff).

Flüssiger Wasserstoff als Flugzeugtreibstoff hat den Vorteil eines geringeren Gewichts und den Nachteil eines größeren Volumens verglichen zur energetisch entsprechenden Kerosinmenge. Bei einem Unfall hebt eine Flamme von brennendem Wasserstoff sofort vom Boden ab, im Gegensatz zu brennendem Kerosin, das keine Fluchtwege lässt.

Übungsaufgaben

(Lösungen s. S. 652)

23.1 Durch welche Reaktionen kann Wasserstoff aus Wasser gewonnen werden?

23.2 Formulieren Sie die Reaktionen von Wasserstoff mit:

a. Na(s)
b. Ca(s)
c. Cl_2(g)
d. N_2(g)
e. Cu_2O(s)
f. CO

23.3 Worin unterscheiden sich salzartige Hydride von Einlagerungshydriden?

23.4 Welche Masse H_2 wird bei folgenden Reaktionen erhalten?

a. 6,00 g Na(s) mit überschüssigem Wasser
b. 6,00 g NaH mit überschüssigem Wasser
c. 6,00 g $Li[AlH_4]$ mit überschüssigem Wasser [weiteres Produkt: $Li[Al(OH)_4](aq)$].

23.5 Die Auftriebskraft eines mit Wasserstoff gefüllten Ballons entspricht der Differenz zwischen der Luftmasse und der Wasserstoffmasse, die im Volumen des Ballons Platz hat. Berechnen Sie die Masse von 22,4 L bei Normbedingungen; Luft besteht zu 78,1 Volumen-% aus N_2(g), 20,9 Vol.-% O_2 und 1,0 Vol.-% Ar. Welche Last kann ein mit Wasserstoff gefüllter Ballon mit einem Volumen von 80 m^3 bei Normbedingungen tragen?

23.6 Vergleichen Sie die Reaktionen von CaH_2 und von HCl mit Wasser.

24 Halogene

Übersicht

24.1 Eigenschaften der Halogene · *370*
24.2 Vorkommen und Herstellung der Halogene · *372*
24.3 Halogenwasserstoffe · *375*
24.4 Interhalogen-Verbindungen · *376*
24.5 Halogenide · *377*
24.6 Oxosäuren der Halogene · *378*
24.7 Verwendung der Halogene · *382*

Übungsaufgaben · *383*

Zusammenfassung

Die Halogene bestehen aus zweiatomigen Molekülen; F_2 und Cl_2 sind Gase, Br_2 ist flüssig, I_2 fest. In der jeweiligen Periode ist das Halogen das reaktionsfähigste Nichtmetall. Die *oxidierende Wirkung* nimmt von Fluor zu Iod ab. Fluor kann Chlor aus Chloriden, Chlor kann Brom aus Bromiden und Brom kann Iod aus Iodiden freisetzen.

Die *technische Herstellung* von Fluor erfolgt durch Elektrolyse einer Lösung von Kaliumfluorid in flüssigem Fluorwasserstoff, die von Chlor durch Elektrolyse einer wässrigen Natriumchlorid-Lösung oder einer NaCl-Schmelze. Brom und Iod werden aus Bromid- bzw. Iodid-Lösung durch Oxidation mit Chlor hergestellt. Im Laboratorium lassen sich Chlor, Brom und Iod durch Einwirkung von Oxidationsmitteln auf die sauren Lösungen der Halogenide erhalten.

Halogenwasserstoffe können durch Synthese aus den Elementen hergestellt werden. HF und HCl sind auch durch Reaktion von CaF_2 bzw. NaCl mit heißer, konzentrierter Schwefelsäure zugänglich, HBr und HI entstehen aus NaBr bzw. NaI und Phosphorsäure. In wässriger Lösung ist HF eine schwache Säure, HCl, HBr und HI sind starke Säuren.

Interhalogen-Verbindungen bestehen aus zwei verschiedenen Halogenen und können die Zusammensetzung XX', XX'_3, XF_5 oder IF_7 haben. Halogene bilden mit Halogeniden *Polyhalogenide*, z. B. I_3^-.

Zur *Synthese von Halogeniden* gibt es mehrere Verfahren: Synthese aus den Elementen, Reaktion von Halogenwasserstoff mit Metall, Metalloxid, -hydroxid oder -carbonat, Umhalogenierung und die reduzierende Chlorierung von Metalloxiden mit Chlor und Kohlenstoff.

Der *Bindungscharakter* in Halogeniden reicht von ionisch bis kovalent. Viele Halogenide mit kovalenten Bindungen sind Lewis-Säuren und bilden anionische Halogenido-Komplexe; diese Halogenide werden durch Wasser zersetzt (Hydrolyse).

Das chemische Verhalten der *Oxosäuren der Halogene* und ihrer Salze lässt sich aus dem Diagramm der Normalpotenziale ablesen. Hypochlorit (ClO^-) entsteht durch Disproportionierung von Chlor in basischer Lösung; in der Wärme disproportioniert das Hypochlorit zu Chlorat (ClO_3^-) und Chlorid. Alle Halogenate sind Oxidationsmittel.

Schlüsselworte (s. Glossar)

Interhalogen-Verbindung
Polyhalogenid

Halogenwasserstoff
Halogenido-Komplex

Reduzierende Chlorierung

Hypohalogenit
Halogenat
Perhalogenat

halos (griechisch) = Salz
gennan (griechisch) = erzeugen

Die Elemente der 7. Hauptgruppe (oder Gruppe 17) des Periodensystems werden **Halogene** genannt: Fluor, Chlor, Brom, Iod und Astat. Der Name Halogen stammt aus dem Griechischen und bedeutet „Salzbildner“. Mit Ausnahme des Astats sind sie in der Natur weit verbreitet. Astat kommt nur in Spuren als Produkt des radioaktiven Zerfalls von Actinium, Thorium und Uran vor. Es ist selbst radioaktiv und zerfällt in kurzer Zeit. Die spärlichen Kenntnisse über die Eigenschaften des Astats wurden mit künstlich hergestellten Mengen des Elements erhalten (vgl. S. 604). Im Folgenden werden wir uns nicht mit diesem Element befassen.

24.1 Eigenschaften der Halogene

Gemeinsames Merkmal der Halogen-Atome ist ihre Elektronenkonfiguration mit zwei *s*- und fünf *p*-Elektronen in der Valenzschale. Einem Halogen-Atom fehlt genau ein Elektron, um die Edelgaskonfiguration des im Periodensystem folgenden Edelgases zu erreichen. Ein Halogen-Atom hat deshalb eine große Tendenz, ein Elektron aufzunehmen, sei es unter Bildung eines einfach geladenen Anions, sei es unter Ausbildung einer kovalenten Bindung. Gegen viele

Substanzen wirken Halogene oxidierend. Ausgenommen beim Fluor kennt man jedoch auch Verbindungen, in denen den Halogen-Atomen positive Oxidationszahlen zukommen.

Beim Einatmen von gasförmigen Halogenen kommt es zu einer starken Reizung der Schleimhäute, die bei längerer Einwirkung lebensgefährlich ist. Da Mikroorganismen abgetötet werden, wird Chlor zur Desinfektion von Trinkwasser und Iod (in gelöster Form) zur Desinfektion von Wunden eingesetzt.

Einige physikalische Eigenschaften der Halogene sind in Tab. 24.1 aufgeführt. Das Symbol X steht für ein beliebiges Halogen. Man erkennt folgendes:

Aggregatzustand. Unter normalen Bedingungen bestehen die Halogene aus zweiatomigen Molekülen mit einer kovalenten Einfachbindung zwischen den Atomen. Im festen und flüssigen Zustand werden die Moleküle durch London-Kräfte aneinandergehalten. Das I_2-Molekül ist das größte der Halogen-Moleküle, es hat die größte Elektronenzahl und ist am leichtesten polarisierbar. Dementsprechend sind die intermolekularen Anziehungskräfte zwischen den Iod-Molekülen am größten. Die Schmelz- und Siedepunkte steigen vom Fluor bis zum Iod an (Abb. 24.1). Bei Raumtemperatur und Normaldruck sind Fluor und Chlor gasförmig, Brom flüssig und Iod fest; Iod und noch mehr Brom haben unter diesen Bedingungen einen merklichen Dampfdruck.

Ionisierungsenergie. Innerhalb der Gruppe nimmt die Ionisierungsenergie vom Fluor zum Iod ab. Die Ionisierungsenergien sind relativ hoch; innerhalb einer Periode hat nur das jeweilige Edelgas eine höhere Ionisierungsenergie. Die Tendenz zur Bildung von positiv geladenen Ionen ist dementsprechend gering (die Ionen I_2^+, Br_2^+, Cl_2^+ sind allerdings bekannt).

Tab. 24.1 Physikalische Eigenschaften der Halogene.

	F_2	Cl_2	Br_2	I_2
Farbe	blassgelb	grüngelb	rotbraun	I_2(g) violett I_2(s) schwarz
Schmelzpunkt /°C	–220	–101	–7	+114
Siedepunkt /°C	–188	–34	+59	+185
Kovalenzradius /pm	72	99	114	133
Ionenradius (X^-) /pm	133	181	196	220
Erste Ionisierungsenergie /(kJ · mol^{-1})	1680	1251	1140	1008
Elektronegativität	4,0	3,2	3,0	2,7
Bindungsenergie /(kJ · mol^{-1})	159	243	193	151
Normalpotenzial /V $2\,e^- + X_2 \rightleftarrows 2\,X^-$	+2,87	+1,36	+1,07	+0,54
Löslichkeit in Wasser bei 25 °C, 101,3 kPa /(mol · L^{-1})	–	0,092	0,214	0,001

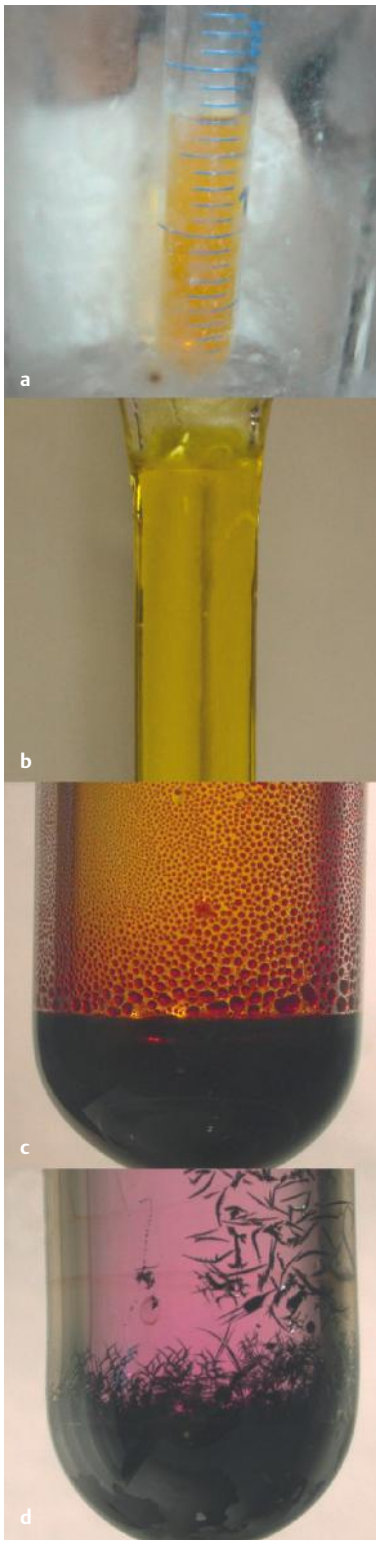
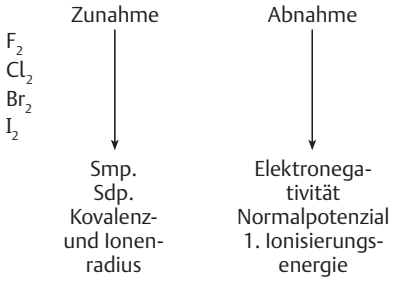


Abb. 24.1 Die elementaren Halogene.
a Flüssiges Fluor bei ca. –200 °C (Bild zur Verfügung gestellt von F. Kraus, Marburg)
b Flüssiges Chlor bei ca. –40 °C
c Brom bei Raumtemperatur
d Iod bei ca. 50 °C



Elektronegativität. Die Elektronegativität nimmt innerhalb der Gruppe in der Reihe ab:

$$F > Cl > Br > I$$

Fluor hat die höchste Elektronegativität aller Elemente. Folglich sind alle kovalenten Bindungen, an denen Fluor beteiligt ist, stark polar.

Bindungsenergie. Die Bindungsenergie der Moleküle nimmt in der Reihe

$$Cl_2 > Br_2 > I_2$$

ab, da mit zunehmender Atomgröße kovalente Bindungen schwächer werden. Die Bindungsenergie des F_2-Moleküls fällt aus der Reihe, sie ist fast so klein wie im I_2-Molekül. Als Ursache wird hierfür die abstoßende Wirkung zwischen den nichtbindenden Elektronenpaaren der relativ dichten Elektronenwolken der kleinen Fluor-Atome angesehen.

Ansonsten ist die Bindung eines Atoms eines beliebigen Elements mit einem Fluor-Atom immer stärker als die Bindung mit einem anderen Halogen-Atom. Die große Reaktionsfähigkeit von Fluor gegenüber anderen Elementen ist eine Folge der relativ geringen Bindungsenergie im F_2-Molekül, gekoppelt mit der hohen Bindungsenergie der bei der Reaktion neu gebildeten Bindungen.

Bindungsenergien der Halogenwasserstoffmoleküle in $kJ \cdot mol^{-1}$:

HF	565
HCl	431
HBr	364
HI	297

Normalpotenziale. Die $X_2|X^-$-Normalpotenziale sind alle positiv und weisen die Halogene als Oxidationsmittel aus. Fluor ist das stärkste, Iod das schwächste Oxidationsmittel. Das $F_2|F^-$-Normalpotenzial ist nicht in wässriger Lösung messbar, sondern muss aus anderen Daten berechnet werden, da Fluor mit Wasser unter Oxidation zu Sauerstoff reagiert (s. Tab. 24.3, S. 376).

Die Abfolge der oxidierenden Wirkung der Halogene kann bei Verdrängungsreaktionen beobachtet werden. Fluor kann Chlor, Brom und Iod aus Chloriden, Bromiden bzw. Iodiden verdrängen; Chlor kann Brom und Iod aus Bromiden bzw. Iodiden verdrängen; Brom kann Iod aus Iodiden verdrängen.

$$F_2(g) + 2\,NaCl(s) \rightarrow 2\,NaF(s) + Cl_2(g)$$
$$Cl_2(g) + 2\,Br^-(aq) \rightarrow 2\,Cl^-(aq) + Br_2(l)$$
$$Br_2(l) + 2\,I^-(aq) \rightarrow 2\,Br^-(aq) + I_2(s)$$

24.2 Vorkommen und Herstellung der Halogene

Wegen ihrer Reaktionsfähigkeit kommen die Halogene in der Natur nur in Form von Verbindungen vor, und zwar hauptsächlich als Halogenide. Die wichtigsten Vorkommen sind in Tab. 24.2 aufgeführt.

Eine Ausnahme ist das Vorkommen elementaren Fluors im Mineral Antozonit, einer schwarzen, uranhaltigen Variante des Flussspats CaF_2. Beim Zerschlagen der Kristalle wird das stark riechende F_2 freigesetzt, was dem Mineral den Beinamen „Stinkspat“ gegeben hat. Man nimmt an, dass die radioaktive Strahlung über geologische Zeiträume eine Entladung der Fluorid-Ionen zu F_2 bei gleichzeitiger Reduktion von Ca^{2+} zu Ca-Atomen bewirkt hat. Das F_2-Gas ist in mikroskopisch kleinen Kavernen in den Kristallen eingeschlossen. Der Gehalt beträgt bis zu 0,5 g F_2 pro kg CaF_2.

Zur **technischen Gewinnung** der Elemente dienen folgende Verfahren:

Fluor-Gewinnung:

$$CaF_2(s) + H_2SO_4(l) \rightarrow CaSO_4(s) + 2\,HF(g)$$

Elektrolyse:

Kathode: $e^- + 2\,HF \rightarrow \frac{1}{2}H_2 + HF_2^-$

Anode: $HF_2^- \rightarrow \frac{1}{2}F_2 + HF + e^-$

$HF \rightarrow \frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}F_2$

- **Fluor.** Da es kein chemisches Oxidationsmittel gibt, das stark genug oxidierend wirkt, um Fluorid-Ionen zu Fluor zu oxidieren, muss ein elektrochemisches Verfahren angewandt werden. Da Wasser leichter als das Fluorid-Ion oxidierbar ist, kommt nur die Elektrolyse in wasserfreiem Medium in Betracht. Die praktische Durchführung der Elektrolyse erfolgt mit einer Lösung von Kaliumfluorid in wasserfreiem, flüssigen Fluorwasserstoff. Reiner Fluorwasserstoff leitet den elektrischen Strom nicht gut genug. Bei der Auflösung von Kaliumfluorid in Fluorwasserstoff entstehen HF_2^--Ionen, die zu-

Tab. 24.2 Vorkommen der Halogene.

Element	Häufigkeit in der Erdkruste einschließlich der Ozeane, cg/g	Verbindungen (Mineralien)
Fluor	$6{,}5 \cdot 10^{-2}$	CaF_2 (Flussspat, Fluorit) (Abb. 12.1, S. 182) $Na_3[AlF_6]$ (Kryolith) $Ca_5(PO_4)_3F$ (Fluorapatit)
Chlor	$5{,}5 \cdot 10^{-2}$	Cl^- (gelöst in Meerwasser und in Solen) NaCl (Steinsalz) (Abb. 7.8, S. 106) KCl (Sylvin) $KMgCl_3 \cdot 6\,H_2O$ (Carnallit)
Brom	$1{,}6 \cdot 10^{-4}$	Br^- (gelöst in Meerwasser und in Solen) Als Begleiter in Chlor-Mineralien (Massenverhältnis Cl/Br 200 bis 700 zu 1)
Iod	$3{,}0 \cdot 10^{-5}$	I^- (gelöst in Meerwasser und in Solen) $Ca(IO_3)_2$ (als Beimengung < 1 % im Chilesalpeter, $NaNO_3$)

sammen mit den K^+-Ionen als Ladungsträger dienen. Im Hydrogendifluorid-Ion ist ein F^--Ion über eine Wasserstoff-Brücke $F^- \cdots H-F$ an ein HF-Molekül gebunden (siehe Formel S. 375; die chemische Bindung in diesem Ion wird in Abschnitt 9.8, S. 145 behandelt). Je nach Menge des gelösten KF sind auch noch höher aggregierte Hydrogenfluoride anwesend ($H_2F_3^-$, $H_3F_4^-$, usw.). Der für die Elektrolyse benötigte Fluorwasserstoff wird aus Flussspat (CaF_2) und Schwefelsäure hergestellt.

- **Chlor.** Die Hauptmenge des Chlors wird bei der Elektrolyse von wässriger Natriumchlorid-Lösung erhalten, wobei als weitere Produkte Natriumhydroxid und Wasserstoff anfallen. In geringerer Menge (ca. 5 %) wird die Elektrolyse von Salzsäure durchgeführt; diese fällt als Nebenprodukt bei zahlreichen Verfahren zur Herstellung organischer Chlorverbindungen an. Die praktische Durchführung der „Chloralkali-Elektrolyse" erfolgt nach dem *Diaphragma-Verfahren*, dem *Membran-Verfahren* oder nach dem *Amalgam-Verfahren*. Bei den beiden ersteren sind Anoden- und Kathodenraum durch ein poröses Diaphragma bzw. eine Membran getrennt (Abb. 24.2 a). Die Trennung ist notwendig, damit das an der Anode gebildete Chlor nicht mit dem Wasserstoff und den OH^--Ionen in Kontakt kommt, die an der Kathode gebildet werden; mit OH^--Ionen würde das Chlor unter Bildung von Cl^- und OCl^- reagieren (vgl. S. 381).

  Beim Amalgam-Verfahren dient Quecksilber als Kathode, an dem die Wasserstoff-Abscheidung eine hohe Überspannung erfordert (vgl. Abschnitt 22.11, S. 356); deshalb scheidet sich nicht Wasserstoff, sondern Natrium ab, das sich im Quecksilber löst (Quecksilber-Legierungen werden Amalgame genannt). Das Quecksilber wird umgepumpt; bei Kontakt mit Wasser an einem Graphit-Katalysator reagiert das gelöste Natrium unter Bildung von NaOH(aq) und Wasserstoff. Ein geringer Austrag von Quecksilber in die Umwelt ist unvermeidbar. Anlagen nach dem Amalgam-Verfahren sollen in Europa bis zum Jahr 2020 stillgelegt sein.

  Beim Diaphragma-Verfahren besteht das Diaphragma aus Asbest oder Kunststoff; es ist durchlässig für Chlorid-Ionen, weshalb ein Chlorid-Rest im Natriumhydroxid unvermeidbar ist. Dieser Nachteil entfällt beim Amalgam- und Membran-Verfahren. Die Membran besteht aus einer dünnen, für Kationen aber nicht für Anionen durchlässigen Folie (Material wie bei Membran-Brennstoffzellen, s. S. 360, Randspalte unten; s. auch Ionenaustauscher, S. 436). Bei neuen Anlagen kommt nur noch das Membran-Verfahren zum Einsatz. Die Zellenspannung beträgt ca. 3 Volt.

Amalgam-Verfahren

Anode: $Cl^- \rightarrow \frac{1}{2}Cl_2 + e^-$

Hg-Kathode: $e^- + Na^+ \rightarrow Na(Hg)$

$Na(Hg) + H_2O \rightarrow \frac{1}{2}H_2(g) + Na^+(aq) + OH^-(aq)$

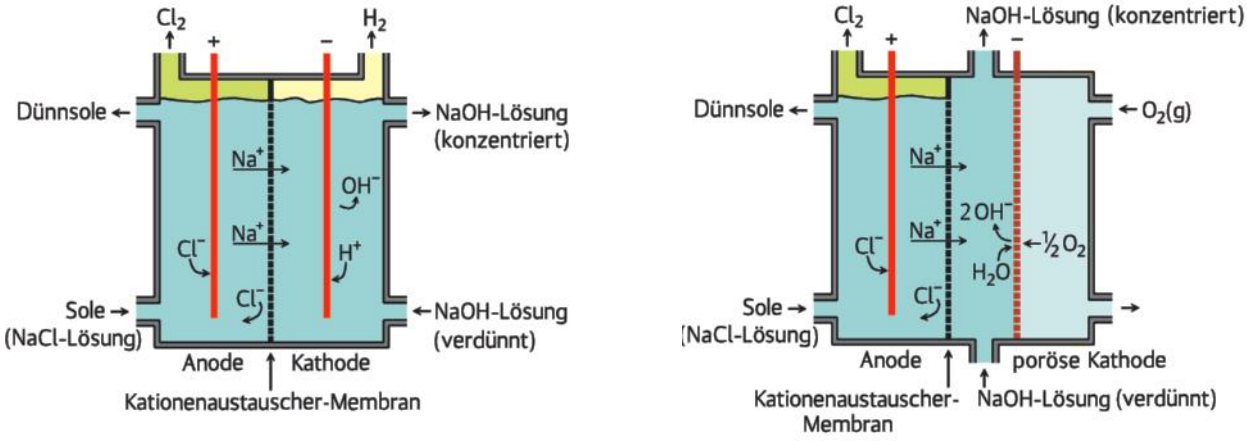


Abb. 24.2 Zellen zur Elektrolyse von Natriumchlorid-Lösungen. Links: Membran-Verfahren. **Rechts:** Membran-Verfahren mit Sauerstoffverzehrkathode.

Bei einer neuen Variante des Membran-Verfahrens wird eine Sauerstoffverzehrkathode eingesetzt (Abb. 24.2 b). Das ist eine poröse Elektrode der gleichen Bauart wie in Brennstoffzellen (Abschnitt 22.15, S. 360). Sauerstoff wird in den Poren reduziert und bildet mit dem Wasser OH^--Ionen, ohne Bildung von Wasserstoff. Anlagen mit Sauerstoffverzehrkathode benötigen nur eine Zellenspannung von ca. 2 V und verbrauchen ca. 30 % weniger elektrische Energie; insgesamt ist die Ersparnis geringer, weil reiner Sauerstoff (nicht Luft) eingesetzt wird. Wenn in derselben Fabrik auch Wasserstoff verarbeitet wird, ist der Einsatz von Sauerstoffverzehrkathoden kaum lohnend.

Als Nebenprodukt tritt Chlor auch bei der Schmelzelektrolyse von wasserfreiem NaCl, $CaCl_2$ und $MgCl_2$ auf, die zur Gewinnung der Metalle Natrium, Calcium und Magnesium durchgeführt wird.

Brom-Gewinnung:

$$Cl_2(g) + 2\,Br^-(aq) \rightarrow 2\,Cl^-(aq) + Br_2(l)$$

- **Brom.** Die Herstellung von Brom erfolgt aus dem gelösten Bromid, das im Meerwasser, in Solequellen, in Salzseen (Totes Meer) und in den Endlaugen der Aufarbeitung von Kalisalzen (KCl) vorkommt. Als Oxidationsmittel dient Chlor; das Brom wird mit Wasserdampf aus der Lösung ausgetrieben.

Iod-Gewinnung:

aus Solen:

$$Cl_2(g) + 2\,I^-(aq) \rightarrow 2\,Cl^-(aq) + I_2(s)$$

aus Iodat:

$$2\,IO_3^-(aq) + 5\,SO_2(g) + 4\,H_2O \rightarrow I_2(s) + 5\,SO_4^{2-}(aq) + 8\,H^+(aq)$$

- **Iod.** Iod ist weit verbreitet, tritt aber nur in kleinen Konzentrationen auf. In Solen, die bei Erdölbohrungen austreten, ist es als Iodid enthalten und wird daraus durch Oxidation mit Chlor erhalten. Aus dem Iodat, das als Beimengung im Chilesalpeter vorkommt, wird es durch Reduktion mit Schwefeldioxid gewonnen.

Zur **Herstellung der Halogene im Labormaßstab** werden in der Regel wässrige Lösungen der Halogenwasserstoffe oder saure Lösungen von Natriumhalogeniden mit einem Oxidationsmittel zur Reaktion gebracht. Fluor lässt sich aus wässrigen Lösungen nicht darstellen. Man stellt es auf elektrochemischem Wege her.

Mit Hilfe der Tabelle der Normalpotenziale (Anhang A) können wir abschätzen, welche Oxidationsmittel geeignet sind. Um Chlorid-Ionen zu oxidieren, sollte das Redoxpaar des Oxidationsmittels ein positiveres Normalpotenzial als E^0 = +1,36 V haben; zur Oxidation von Bromid-Ionen reicht ein Wert von 1,07 V, und für Iodid-Ionen 0,54 V. Das Normalpotenzial alleine ist allerdings nicht maßgeblich, da es sich auf Halbzellen im Standardzustand bezieht. So ist zum Beispiel MnO_2 imstande, Chlorid-Ionen zu oxidieren, obwohl das Normalpotenzial nur 1,22 V beträgt, vorausgesetzt eine konzentrierte Lösung von HCl wird in der Wärme eingesetzt. Oxidationsmittel, die meist zur Anwendung kommen, sind $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, PbO_2 und MnO_2.

$$MnO_2(s) + 4\,H^+(aq) + 2\,Cl^-(aq) \rightarrow Mn^{2+}(aq) + Cl_2(g) + 2\,H_2O$$

$$2\,MnO_4^-(aq) + 16\,H^+(aq) + 10\,Br^-(aq) \rightarrow 2\,Mn^{2+}(aq) + 5\,Br_2(l) + 8\,H_2O$$

$$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14\,H^+(aq) + 6\,I^-(aq) \rightarrow 2\,Cr^{3+}(aq) + 3\,I_2(s) + 7\,H_2O$$

24.3 Halogenwasserstoffe

Jeder Halogenwasserstoff kann durch direkte Vereinigung von Wasserstoff mit dem entsprechenden Halogen hergestellt werden. Fluor reagiert sofort bei Kontakt mit Wasserstoff. Die Reaktion mit Chlor muss photochemisch oder durch Erwärmung gestartet werden und ist stark exotherm; Gemische von Wasserstoff und Chlor sind explosiv („Chlorknallgas"). Die Reaktion läuft nach einem Radikalkettenmechanismus ab (vgl. S. 260). Brom reagiert weniger heftig und im Falle des Iods läuft die Reaktion nicht vollständig ab (vgl. S. 270).

$$H_2(g) + X_2(g) \rightarrow 2\,HX(g)$$

Aus den Elementen synthetisierte Halogenwasserstoffe sind sehr rein. Preiswerter ist die Gewinnung von Fluor- und Chlorwasserstoff aus dem in der Natur vorkommenden Calciumfluorid bzw. Natriumchlorid mit Schwefelsäure; die Methode wird technisch durchgeführt, die Produkte sind aber weniger rein. Die Reaktionen sind Beispiele für die Freisetzung einer flüchtigen Säure mit einer nichtflüchtigen Säure; Schwefelsäure hat einen hohen Siedepunkt, während die Halogenwasserstoffe gasförmig entweichen, wodurch das Gleichgewicht nach rechts verlagert wird. Größere Mengen Chlorwasserstoff fallen auch als Nebenprodukt bei der Synthese organischer Chlor-Verbindungen an (vgl. S. 504 und S. 508).

$$CaF_2(s) + H_2SO_4(l) \rightarrow CaSO_4(s) + 2\,HF(g)$$

$$NaCl(s) + H_2SO_4(l) \xrightarrow{20\,^\circ C} NaHSO_4(s) + HCl(g)$$

$$NaCl(s) + NaHSO_4(l) \xrightarrow{500\,^\circ C} Na_2SO_4(s) + HCl(g)$$

Bromwasserstoff und Iodwasserstoff können nicht durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Bromide bzw. Iodide hergestellt werden, weil konzentrierte Schwefelsäure diese Anionen zu den Halogenen oxidiert; das Iodid wird noch leichter als das Bromid oxidiert. Anstelle von Schwefelsäure kann man Phosphorsäure verwenden, die ebenfalls schwerflüchtig ist, aber nicht oxidierend wirkt.

Die Hydrolyse von Phosphortrihalogeniden ist ein weiterer Weg zur Herstellung von Halogenwasserstoffen, mit dem auch Brom- und Iodwasserstoff gut erhältlich sind.

$$R{-}H + Cl_2 \rightarrow R{-}Cl + HCl$$

R = organischer Rest, z. B. CH_3

$$2\,NaBr(s) + 2\,H_2SO_4(l) \rightarrow Br_2(g) + SO_2(g) + Na_2SO_4(s) + 2\,H_2O(g)$$

$$NaBr(s) + H_3PO_4(l) \rightarrow HBr(g) + NaH_2PO_4(s)$$

$$NaI(s) + H_3PO_4(l) \rightarrow HI(g) + NaH_2PO_4(s)$$

$$PX_3 + 3\,H_2O \rightarrow 3\,HX(g) + H_3PO_3(aq)$$

Die Halogenwasserstoffe sind bei Raumtemperatur farblose Gase. Die Siedepunkte von HCl, HBr und HI liegen erheblich niedriger als der von HF (+19,5 °C). Ursache sind relativ starke Wasserstoff-Brücken im flüssigen Fluorwasserstoff; selbst im gasförmigen Zustand sind die Moleküle noch assoziiert. Knapp über dem Siedepunkt besteht der Dampf aus ringförmigen Aggregaten $(HF)_6$, bei höheren Temperaturen ist der Assoziationsgrad geringer.

Sdp. /°C bei 101,3 kPa:

HF	+19,5
HCl	–85
HBr	–67
HI	–35

Alle Halogenwasserstoffe sind sehr gut löslich in Wasser. Die Lösungen heißen: Flusssäure, Salzsäure, Bromwasserstoffsäure und Iodwasserstoffsäure. Die H—F-Bindung ist stärker als die übrigen H—X-Bindungen; HF ist in wässriger Lösung eine schwache Säure, während HCl, HBr und HI vollständig dissoziiert sind (bezüglich der Säurestärke s. Abschnitt 18.4.1, S. 283). Die bei der Dissoziation von HF entstehenden F^--Ionen lagern sich über Wasserstoff-Brücken an HF-Moleküle an; je nach Konzentration enthalten die Lösungen die Ionen HF_2^-, $H_2F_3^-$ usw.

$$HF(aq) \rightleftarrows H^+(aq) + F^-(aq)$$
$$F^-(aq) + HF(aq) \rightleftarrows HF_2^-(aq)$$

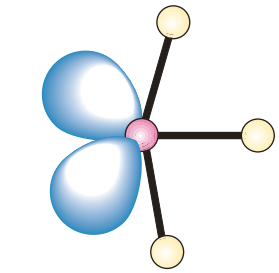
Flusssäure und Fluorwasserstoff haben die bemerkenswerte Eigenschaft, Quarz (SiO_2) und Silicate, zu denen der Werkstoff Glas gehört, anzugreifen. Die Reaktion dient zum Ätzen von Glas. Flusssäure kann deshalb nicht in Glasflaschen aufbewahrt werden; es werden Kunststoffflaschen verwendet.

$$SiO_2(s) + 6\,HF(aq) \rightarrow 2\,H^+(aq) + SiF_6^{2-}(aq) + 2\,H_2O$$

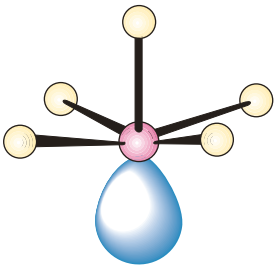
Beim Einatmen von Halogenwasserstoffen werden die Schleimhäute angegriffen. Ebenso wirken ihre wässrigen Lösungen ätzend auf Zellgewebe. Insbesondere Flusssäure verursacht schmerzhafte und schlecht heilende Verätzungen auf der Haut (Störung des Ca^{2+}-Stoffwechsels in den Zellen durch Ausfällung von CaF_2). Kontakt mit einigen Tropfen flüssigen Fluorwasserstoffs oder mit Flusssäure kann unbehandelt zum Tod führen.

in der Wärme oder mit gasförmigem HF:

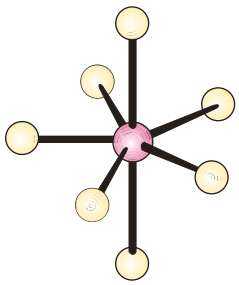
$$SiO_2(s) + 4\,HF(aq\ oder\ g) \rightarrow SiF_4(g) + 2\,H_2O(g)$$



XF_3



XF_5



IF_7

Abb. 24.3 Molekül-Strukturen der Halogenfluoride XF_3, XF_5 und IF_7.

24.4 Interhalogen-Verbindungen

Einige Reaktionen der Halogene sind in Tab. 24.3 zusammengestellt. Die Halogene können miteinander unter Bildung von Interhalogen-Verbindungen reagieren, und zwar mit folgenden Zusammensetzungen:

Typ: XX'	ClF, BrF, IF, BrCl, ICl, IBr
XX'_3	ClF_3, BrF_3, ICl_3, IF_3
XX'_5	ClF_5, BrF_5, IF_5
XX'_7	IF_7

Welche Verbindung beim Vermischen von zwei Halogenen entsteht, hängt von den eingesetzten relativen Stoffmengen und von den Reaktionsbedingungen ab (Temperatur, Lösungsmittel, Katalysator, Druck).

Bis auf Iodtrichlorid sind alle Verbindungen vom Typ XX'_n mit $n > 1$ Fluoride, in denen Fluor-Atome an ein Cl-, Br- bzw. I-Atom gebunden sind. Die Stabilität dieser Verbindungen nimmt mit zunehmender Größe des Zentralatoms zu. Dementsprechend konnte weder ClF_7 noch BrF_7 bisher hergestellt werden, wohl aber IF_7. ClF_5 zersetzt sich leicht zu ClF_3 und F_2, während BrF_5 und IF_5 bei 400 °C noch stabil sind. Alle diese Verbindungen sind stark oxidierend wirkende Fluorierungsmittel.

Die Iodhalogenide IX sind niedrig schmelzende Festkörper, die übrigen Verbindungen XX' sind Gase. Sie neigen alle zum Zerfall in die Elemente (am stabilsten ist ClF, am instabilsten IF).

Alle höheren Interhalogen-Verbindungen verletzen die Oktettregel. Ihre Strukturen können mit der Elektronenpaar-Abstoßungstheorie verstanden werden (Abschnitt 9.2, S. 128). Bei den Verbindungen XF_3 ist das X-Atom von fünf Valenzelektronenpaaren umgeben, von denen zwei nichtbindend sind; diese nehmen zwei äquatoriale Positionen einer trigonalen Bipyramide ein, so dass die Molekülstruktur T-förmig ist (Abb. 24.3). Die Pentafluoride haben eine

Tab. 24.3 Einige Reaktionen der Halogene.
$X_2 = F_2$, Cl_2, Br_2 oder I_2
M = Metall

Reaktion	Bemerkungen
$n\,X_2 + 2\,M \rightarrow 2\,MX_n$	F_2 und Cl_2 reagieren mit fast allen Metallen; Br_2 und I_2 mit allen Metallen außer einigen Edelmetallen
$X_2 + H_2 \rightarrow 2\,HX$	–
$3\,X_2 + \frac{1}{2}P_4 \rightarrow 2\,PX_3$	Ähnliche Reaktionen auch mit As, Sb und Bi
$5\,X_2 + \frac{1}{2}P_4 \rightarrow 2\,PX_5$	Bei Überschuss von X_2, jedoch nicht mit I_2. AsF_5, $SbCl_5$ und BiF_5 entstehen analog
$X_2 + \frac{1}{4}S_8 \rightarrow S_2X_2$	Mit Cl_2 und Br_2
$X_2 + H_2O \rightleftarrows H^+ + X^- + HOX$	Nicht mit F_2
$2\,X_2 + 2\,H_2O \rightarrow 4\,H^+ + 4\,X^- + O_2$	Lebhaft mit F_2; mit Cl_2 und Br_2 langsam im Sonnenlicht
$X_2 + H_2S \rightarrow 2\,HX + \frac{1}{8}S_8$	–
$X_2 + CO \rightarrow OCX_2$	Cl_2, Br_2 bei Belichtung
$X_2 + SO_2 \rightarrow SO_2X_2$	F_2, Cl_2 bei Belichtung oder mit Katalysator (Aktivkohle)
$X_2 + 2\,X'^- \rightarrow X'_2 + 2\,X^-$	Reduktionspotenzial $X_2 > X'_2$
$XX' + X'^- \rightarrow XX'^-_2$	Reduktionspotenzial $X_2 \leq X'_2$
$X_2 + X'_2 \rightarrow 2\,XX'$	Ausgenommen IF

quadratisch-pyramidale Struktur, da das Zentralatom über fünf bindende und ein nichtbindendes Valenzelektronenpaar verfügt. Die abstoßende Wirkung der nichtbindenden Elektronenpaare bringt eine leichte Verzerrung von den idealen Polyedern mit sich. Im IF_7 hat das Iod-Atom sieben Valenzelektronenpaare; seine Struktur ist pentagonal-bipyramidal.

Polyhalogenid-Ionen entstehen bei der Reaktion eines Halogens mit dem Halogenid desselben Elements (ausgenommen beim Fluor). Vor allem das Triiodid-Ion I_3^- ist von Bedeutung, das sich aus einem Iod-Molekül und einem Iodid-Ion bildet. I_2 ist in Wasser nur sehr wenig löslich; sowie jedoch Iodid-Ionen anwesend sind, geht es unter Bildung des Triiodids in Lösung. Es handelt sich um eine Gleichgewichtsreaktion; mit Hilfe organischer Lösungsmittel, in denen Iod mit violetter Farbe gut löslich ist (z. B. CCl_4), lässt sich das I_2 aus wässrigen Triiodid-Lösungen wieder herauslösen. Im Einklang mit der Elektronenpaar-Abstoßungstheorie hat das I_3^--Ion eine lineare Struktur.

$$I_2(s) + I^-(aq) \rightleftharpoons I_3^-(aq)$$

24.5 Halogenide

Halogenide sind von allen Elementen mit Ausnahme der Edelgase Helium, Neon und Argon bekannt. Zu ihrer Synthese gibt es mehrere Verfahren:

- Direkte Synthese aus den Elementen.
- Reaktionen von Halogenwasserstoffen (gasförmig oder in Lösung) mit unedlen Metallen.
- Reaktionen von Halogenwasserstoffen (gasförmig oder in Lösung) mit Metalloxiden, -hydroxiden oder -carbonaten.
- Umhalogenierungen, d. h. Umwandlung eines Halogenids in ein anderes.
- Viele Chloride können aus Oxiden durch „reduzierende Chlorierung" erhalten werden; dabei wird ein Oxid in Anwesenheit von Kohlenstoff mit Chlor umgesetzt.

Die Bindungsverhältnisse in Halogeniden sind ebenso vielfältig wie ihre physikalischen Eigenschaften. Halogenide von Metallen mit niedriger Ionisierungsenergie sind aus Ionen aufgebaut und haben dementsprechend hohe Schmelz- und Siedepunkte. Metalle mit höherer Ionisierungsenergie bilden, vor allem mit Brom und Iod, Halogenide mit hohen kovalenten Bindungsanteilen. Diese Verbindungen haben ebenso wie die Halogenide der Nichtmetalle relativ niedrige Schmelz- und Siedepunkte.

Im Allgemeinen sind die Halogenide der Alkali- und Erdalkalimetalle (ausgenommen Beryllium) und der Lanthanoide überwiegend ionisch aufgebaut. In den Halogeniden der übrigen Metalle liegen polare kovalente Bindungen vor. In der Reihe der Halogenide von Metallen einer Periode nimmt der ionische Charakter in dem Maß ab, wie die Oxidationszahl des Metalls zunimmt und die Atomgröße abnimmt. Die elektrische Leitfähigkeit einer Verbindung im flüssigen Zustand spiegelt ihren ionischen Charakter wider. Die Äquivalentleitfähigkeiten der Schmelzen von Chloriden der vierten Periode sind in Abb. 24.4 aufgetragen. Die Kationen K^+, Ca^{2+}, Sc^{3+} und Ti^{4+} sind isoelektronisch. Kaliumchlorid besteht aus Ionen und seine Schmelze hat die höchste Leitfähigkeit; Titantetrachlorid besteht aus $TiCl_4$-Molekülen mit kovalenten Bindungen und ist eine nichtleitende Flüssigkeit.

Bei Metallen, die in mehreren Oxidationsstufen auftreten können, haben die Halogenide mit der höchsten Oxidationszahl des Metalls den am stärksten ausgeprägten kovalenten Bindungscharakter. In den folgenden Paaren ist die jeweils zweitgenannte Verbindung flüssig und besteht aus Molekülen (Schmelzpunkte in Klammern):

$SnCl_2$ (246 °C)	$SnCl_4$ (–33 °C)
$PbCl_2$ (501 °C)	$PbCl_4$ (–15 °C)
$SbCl_3$ (73 °C)	$SbCl_5$ (3 °C)

Beispiele für Halogenid-Synthesen:

Direkte Synthese:

$Fe + \frac{3}{2} Cl_2 \rightarrow FeCl_3$

$S + 3\,F_2 \rightarrow SF_6$

Metall + Halogenwasserstoff:

$Fe(s) + 2\,HCl(g) \rightarrow FeCl_2 + H_2$

Oxid, Hydroxid oder Carbonat + Halogenwasserstoff:

$As_2O_3 + 6\,HF \rightarrow 2\,AsF_3 + 3\,H_2O$

$Ca(OH)_2 + 2\,HCl \rightarrow CaCl_2 + 2\,H_2O$

$K_2CO_3 + 2\,HBr \rightarrow 2\,KBr + CO_2 + H_2O$

Umhalogenierung:

$SnCl_4 + 4\,HF \rightarrow SnF_4 + 4\,HCl$

$3\,PCl_5 + 5\,AsF_3 \rightarrow 3\,PF_5 + 5\,AsCl_3$

Reduzierende Chlorierung:

$TiO_2 + 2\,C + 2\,Cl_2 \rightarrow TiCl_4 + 2\,CO$

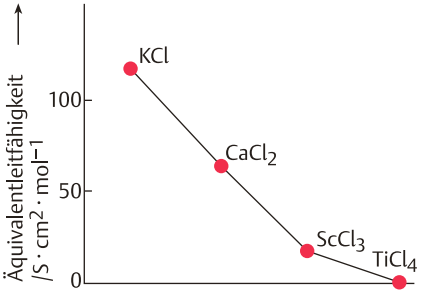


Abb. 24.4 Äquivalentleitfähigkeiten einiger flüssiger Chloride nahe bei ihren Schmelzpunkten.

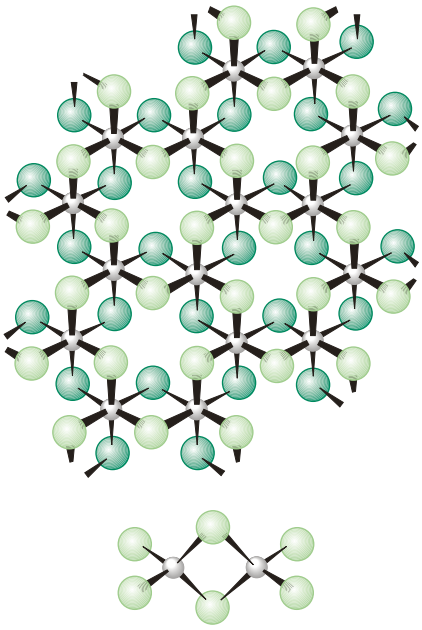


Abb. 24.5 Oben: Schichtenstruktur im festen Aluminiumchlorid; ähnliche Schichten findet man bei zahlreichen anderen Trihalogeniden im festen Zustand (z. B. $TiCl_3$, $FeCl_3$, $CrBr_3$, BiI_3).
Unten: Struktur der Moleküle Al_2X_6 (Al_2Cl_6 in Lösung und in der Gasphase; Al_2Br_6 und Al_2I_6 auch im festen Zustand).

Hydrolysereaktionen:

$PCl_3(l) + 3\,H_2O \rightarrow H_3PO_3(aq) + 3\,HCl(aq)$

$PCl_5(s) + 4\,H_2O \rightarrow H_3PO_4(aq) + 5\,HCl(aq)$

$TiCl_4(l) + 2\,H_2O \rightarrow TiO_2(s) + 4\,HCl(aq)$

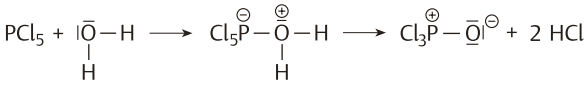
Im Einklang mit den Elektronegativitäten nimmt der ionische Charakter in der Reihenfolge

Fluorid > Chlorid > Bromid > Iodid

ab. Die Aluminiumhalogenide bieten hierfür ein Beispiel. Aluminiumfluorid ist aus Ionen aufgebaut. Im Aluminiumchlorid sind erhebliche kovalente Bindungsanteile vorhanden; es kristallisiert mit einer Schichtenstruktur (Abb. 24.5); innerhalb der Schichten werden die Atome durch polare kovalente Bindungen zusammengehalten, zwischen den Schichten wirken London-Kräfte. Aluminiumbromid und -iodid bestehen aus Molekülen Al_2Br_6 bzw. Al_2I_6 (Abb. 24.5). Die Assoziation von AlX_3-Molekülen zu Al_2X_6-Molekülen oder zu Schichten kann als Lewis-Säure-Base-Reaktion aufgefasst werden: ein einsames Elektronenpaar eines Halogen-Atoms lagert sich an das Elektronenpaarakzeptor-Atom Al des Nachbarmoleküls an.

Bezüglich ihrer Löslichkeit in Wasser unterscheiden sich Fluoride deutlich von Chloriden, Bromiden und Iodiden. Lithiumfluorid, die Fluoride der Erdalkalimetalle und der Lanthanoide, sowie Aluminiumfluorid sind schwerlöslich, während die übrigen Halogenide dieser Metalle löslich sind. Die meisten Chloride, Bromide und Iodide sind wasserlöslich; zu den schwerlöslichen Verbindungen dieser Halogenide zählen die Silber(I)-, Quecksilber(I)-, Blei(II)-, Kupfer(I)- und Thallium(I)-Salze. Silberfluorid ist dagegen löslich.

Viele Halogenide mit teilweise oder überwiegend kovalentem Bindungscharakter sind Lewis-Säuren. Diese Verbindungen sind hydrolyseempfindlich; bei Kontakt mit Wasser reagieren sie unter Bildung von Halogenwasserstoff. Der erste Reaktionsschritt der Hydrolyse ist eine Anlagerung eines Wasser-Moleküls (Lewis-Base) an die Lewis-Säure; das Wasser-Molekül wird dadurch stärker sauer und spaltet seine Protonen leichter ab, zum Beispiel:



Die Wirkung als Lewis-Säure kommt auch in der Fähigkeit zum Ausdruck, Halogenid-Ionen anzulagern. Dabei entstehen anionische Halogenido-Komplexe, zum Beispiel:

$BF_3 + F^- \rightarrow BF_4^-$ $\qquad$ $AlCl_3 + Cl^- \rightarrow AlCl_4^-$

$SiF_4 + 2\,F^- \rightarrow SiF_6^{2-}$ $\qquad$ $TiCl_4 + 2\,Cl^- \rightarrow TiCl_6^{2-}$

$PF_5 + F^- \rightarrow PF_6^-$ $\qquad$ $SbCl_5 + Cl^- \rightarrow SbCl_6^-$

24.6 Oxosäuren der Halogene

Die Oxosäuren der Halogene sind in Tab. 24.4 aufgeführt. Vom Fluor kennt man nur die Hypofluorige Säure, HOF, eine sehr instabile Substanz. Die Säuren des Chlors und ihre Salze haben die größte Bedeutung in dieser Verbindungsklasse.

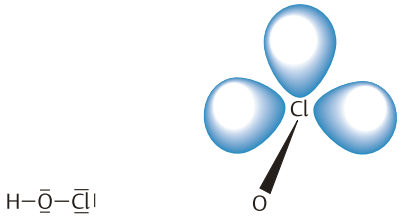
In der Randspalte auf der nächsten Seite sind die Valenzstrichformeln für die Oxosäuren des Chlors angegeben. Durch Abspaltung von H^+-Ionen kommt man zu den zugehörigen Anionen. Die Cl—O-Bindungen zu den terminalen O-Atomen sind verkürzte, stark polare Bindungen, die häufig auch mit Doppelbindungen formuliert werden (vgl. Abschnitt 9.7, S. 144). Neben den Valenzstrichformeln ist die räumliche Gestalt des zugehörigen Anions einschließlich der einsamen Elektronenpaare am Chlor-Atom abgebildet.

Die Brom- und Iod-Verbindungen haben die gleichen Strukturen wie die entsprechenden Chlor-Verbindungen. Im H_5IO_6-Molekül bilden die Sauerstoff-Atome von fünf OH-Gruppen und ein einzelnes O-Atom ein Oktaeder um das Iod-Atom.

Tab. 24.4 Oxohalogensäuren.

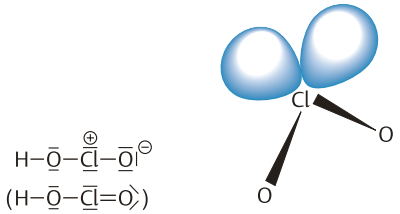
Oxidationszahl des Halogens[a]	Zusammensetzung				Name der Säure	Name des Anions
+I	HOF	HOCl	HOBr	HOI	Hypohalogenige Säure	Hypohalogenit
+III	–	$HClO_2$	–	–	Halogenige Säure	Halogenit
+V	–	$HClO_3$	$HBrO_3$	HIO_3	Halogensäure	Halogenat
+VII	–	$HClO_4$	$HBrO_4$	HIO_4 $H_4I_2O_9$ H_5IO_6	Perhalogensäure	Perhalogenat

[a] ausgenommen bei Fluor



H–Ö–C̄l|

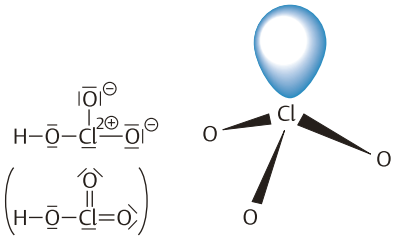
Hypochlorige Säure — Hypochlorit (ClO^-)



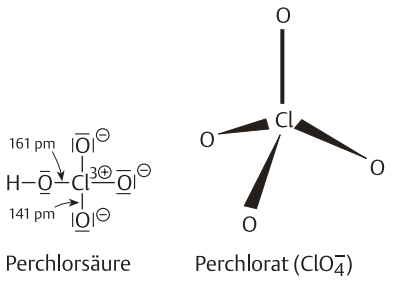
H–Ö–C̄l(⊕)–Ö|(⊖)

(H–Ö–C̄l=O⟩)

Chlorige Säure — Chlorit (ClO_2^-)



Chlorsäure — Chlorat (ClO_3^-)



Perchlorsäure — Perchlorat (ClO_4^-)

Die Normalpotenziale für die Redoxreaktionen zwischen den verschiedenen Verbindungen von Chlor, Brom und Iod in saurer und basischer Lösung sind in Abb. 24.6 zusammengestellt. $HClO_4$, $HBrO_4$, $HClO_3$ und HIO_3 sind starke Säuren, die übrigen Säuren sind jedoch in wässriger Lösung nur partiell dissoziiert. Deshalb sind in Abb. 24.6 für die saure Lösung die Formeln der undissoziierten schwachen Säuren angegeben (bezüglich der Säurestärken s. Abschnitt 18.4.2, S. 284).

Ein gemeinsames Charakteristikum für alle Oxohalogen-Verbindungen ist ihre Fähigkeit, als Oxidationsmittel zu wirken; alle E^0-Werte sind positiv. Allgemein sind alle diese Verbindungen in saurer Lösung stärkere Oxidationsmittel als in basischer Lösung.

Viele der Verbindungen sind gegen Disproportionierung instabil. Für welche dies gilt, kann dem Diagramm in Abb. 24.6 entnommen werden. In basischer Lösung gilt zum Beispiel:

$$ClO^- \xrightarrow{+0{,}40\ V} Cl_2 \xrightarrow{+1{,}36\ V} Cl^-$$

Da +1,36 V positiver als 0,40 V sind, wird Cl_2 disproportionieren. Nach den E^0-Werten sollten HOCl, HOBr, HOI, $HClO_2$ und ClO_3^- in saurer Lösung disproportionieren. In basischer Lösung sollten alle in Abb. 24.6 aufgeführten Spezies disproportionieren, ausgenommen ClO_4^-, BrO_4^-, BrO_3^-, $H_3IO_6^{2-}$, IO_3^- und die Halogenid-Ionen.

24.6.1 Hypohalogenige (oder Unterhalogenige) Säuren und Hypohalogenite

Die Hypohalogenigen Säuren HOX sind die schwächsten Oxosäuren der Halogene. Sie existieren in Lösung, können aber nicht in reiner Form isoliert werden. Cl_2, Br_2 und I_2 sind in Wasser etwas löslich (Tab. 24.1, S. 371); in der Lösung stellt sich jeweils ein Gleichgewicht mit einer geringen Konzentration der Hypohalogenigen Säure ein. Die elektromotorische Kraft für den Reaktionsablauf ist negativ, das Gleichgewicht liegt jeweils weitgehend auf der linken Seite. Bei 25 °C gesättigte Lösungen der Halogene enthalten:

$3 \cdot 10^{-2}$ mol/L HOCl
$1 \cdot 10^{-3}$ mol/L HOBr
$6 \cdot 10^{-6}$ mol/L HOI

$$X_2 + H_2O \rightleftarrows H^+(aq) + X^-(aq) + HOX(aq)$$

$$2\,X_2 + Ag_2O(s) + H_2O \rightarrow 2\,AgX(s) + 2\,HOX(aq)$$

$$4\,X_2 + 3\,HgO(s) + 2\,H_2O \rightarrow Hg_3OX_4(s) + 4\,HOX(aq)$$

$$4\,Cl_2(g) + 3\,HgO(s) \rightarrow Hg_3OCl_4(s) + 2\,Cl_2O(g)$$

Das Gleichgewicht lässt sich durch Zusatz von festem Ag_2O oder HgO nach rechts verschieben. Mit diesen Oxiden werden dem System die Halogenid-Ionen durch Ausfällung entzogen.

Leitet man Chlorgas nicht in eine Aufschlämmung von Quecksilberoxid in Wasser ein, sondern über festes Quecksilberoxid, so erhält man das Anhydrid der Hypochlorigen Säure, das Dichloroxid Cl_2O. Es ist ein gelbbraunes Gas, das sich beim Erhitzen explosionsartig zersetzt und das sich mit Wasser zu Hypochloriger Säure umsetzt. Wesentlich instabiler ist das Dibromoxid, Br_2O. Stabiler ist das Sauerstoffdifluorid, OF_2, das bei Einwirkung von Fluor auf wässrige Natriumhydroxid-Lösung entsteht. OF_2 ist ein starkes Oxidationsmittel, das sich in Wasser etwas löst, ohne dabei HOF zu bilden.

$$Cl_2 + 2\,OH^- \rightarrow OCl^- + Cl^- + H_2O$$

In basischer Lösung sind die Halogene Cl_2, Br_2 und I_2 gegen Disproportionierung instabil, sie reagieren schnell zu einer Lösung von Halogenid und Hypo-

Die Diagramme der Normalpotenziale sind aufschlussreich für diese Verbindungen. Die E^0-Werte gelten bei 25 °C, wenn alle beteiligten Stoffe in ihren Standardzuständen vorliegen. Temperatur- und Konzentrationsänderungen beeinflussen die Reduktionspotenziale. Außerdem sagen die Potenziale nichts über die Reaktionsgeschwindigkeiten aus; einige Reaktionen sollten nach den Werten ihrer elektromotorischen Kraft stattfinden, verlaufen jedoch zu langsam, um von Bedeutung zu sein. So sollten einige Oxohalogen-Verbindungen Wasser (in saurer Lösung) bzw. OH^--Ionen (in basischer Lösung) zu Sauerstoff oxidieren können, tatsächlich erfolgen diese Reaktionen jedoch so langsam, dass alle Oxohalogen-Verbindungen in wässriger Lösung haltbar sind.

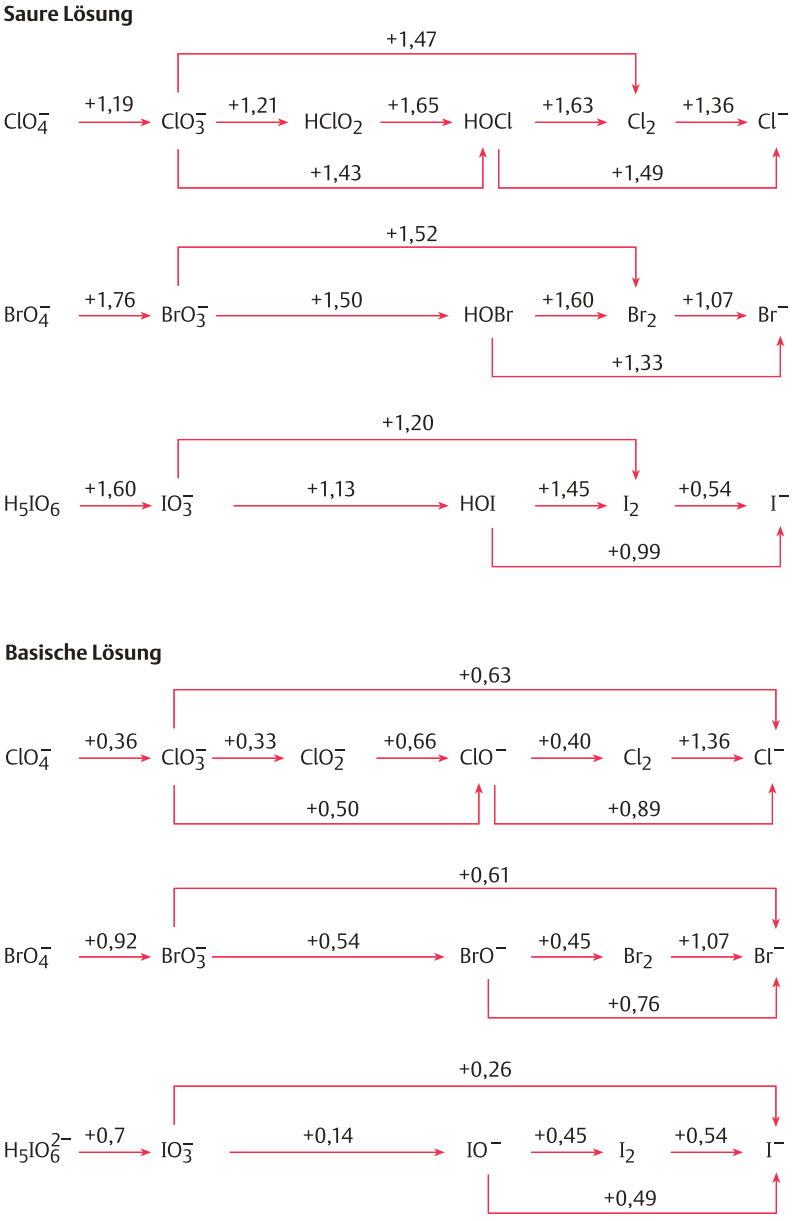


Abb. 24.6 Normalpotenziale E^0 für Chlor, Brom, Iod und ihre Verbindungen (Volt).

halogenit. Die Hypohalogenite disproportionieren ihrerseits zu Halogenaten und Halogeniden; diese Reaktion verläuft bei OCl^- und OBr^- bei Temperaturen um 0 °C jedoch nur langsam, so dass ihre Herstellung so möglich ist. Das Hypoiodit disproportioniert dagegen auch bei niedrigen Temperaturen schnell.

Zur technischen Herstellung von Natriumhypochlorit wird eine kalte Lösung von Natriumchlorid elektrolysiert. Die Durchführung erfolgt wie bei der Herstellung von Chlor, jedoch sorgt man für eine gute Durchmischung des an der Anode gebildeten Chlors mit den an der Kathode gebildeten Hydroxid-Ionen.

Hypohalogenige Säuren und Hypohalogenite sind wirkungsvolle Oxidationsmittel, vor allem in saurer Lösung. Sie kommen wegen dieser Eigenschaft zum Einsatz. Hypochlorit-Lösungen dienen zum Bleichen von Textilien und bei der Papierherstellung (Zerstörung organischer Farbstoffe durch Oxidation) und werden als Desinfektionsmittel verwendet. Bei der Umsetzung von Chlor mit Calciumhydroxid entsteht Calcium-chloridhypochlorit, CaCl(OCl). Als Material der Zusammensetzung $3\,CaCl(OCl)\cdot Ca(OH)_2\cdot 5\,H_2O$ ist es unter dem Namen Chlorkalk im Handel und dient zur Desinfektion von Wasser in Schwimmbädern, Abwässern und von Fäkalien. Bei der Einwirkung von Säuren (z. B. Kohlendioxid aus der Luft) gibt es in Umkehrung seiner Bildungsreaktion Chlor ab.

Hypohalogenige Säuren und Hypohalogenite zersetzen sich in Lösung nicht nur durch Disproportionierung, sondern auch durch Abspaltung von Sauerstoff. Diese Reaktion verläuft in der Dunkelheit langsam; sie wird durch Metallionen und Licht beschleunigt.

Hypochlorit-Synthese durch Elektrolyse von *kalter* NaCl-Lösung:

Anode: $2\,Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$

Kathode: $2\,e^- + 2\,H_2O \rightarrow 2\,OH^- + H_2$

$Cl_2 + 2\,OH^- \rightarrow OCl^- + Cl^- + H_2O$

Gesamtreaktion : $Cl^- + H_2O \rightarrow OCl^- + H_2$

$$Ca(OH)_2(s) + Cl_2(g) \rightarrow CaCl(OCl)(s) + H_2O$$

24.6.2 Chlorige Säure und Chlorite

Nur vom Chlor kennt man eine Säure der Zusammensetzung HXO_2. Die Verbindung ist in reiner Form nicht isolierbar und selbst ihre wässrige Lösung zersetzt sich schnell. Chlorige Säure ist eine schwache Säure, jedoch stärker als Hypochlorige Säure. Nach den Reduktionspotenzialen könnte man denken, dass in basischer Lösung das Chlorit-Ion durch Disproportionierung von OCl^- entstehen könnte; tatsächlich ist jedoch die Disproportionierung von OCl^- zu ClO_3^- und Cl^- günstiger.

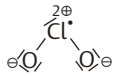
$$6\ OCl^- \rightarrow 3\ ClO_2^- + 3\ Cl^-$$
$$6\ OCl^- \rightarrow 2\ ClO_3^- + 4\ Cl^-$$

In basischer Lösung sind Chlorite einigermaßen stabil. $NaClO_2$ wird durch Einleiten von gasförmigem ClO_2 in eine basische Lösung von Wasserstoffperoxid (H_2O_2) hergestellt. Es dient zum Bleichen von Textilien. Das ClO_2 ist ein reaktives, explosives Gas, dessen Molekül eine ungerade Elektronenzahl hat. Es wird durch Reduktion von Chlorat-Lösungen mit Schwefeldioxid gewonnen.

$$2\,ClO_3^-(aq) + SO_2(g) \rightarrow 2\,ClO_2(g) + SO_4^{2-}(aq)$$

$$2\,ClO_2(g) + H_2O_2(aq) + 2\,OH^-(aq) \rightarrow 2\,ClO_2^-(aq) + O_2(g) + 2\,H_2O$$

Feste Schwermetallchlorite sind explosiv, ebenso wie Gemische von Chloriten mit brennbaren Substanzen.



24.6.3 Halogensäuren und Halogenate

Die bereits erwähnte Disproportionierung von Hypohalogeniten zu Halogenaten läuft in warmen, konzentrierten Lösungen ab. Wenn ein Halogen in eine warme Alkalimetallhydroxid-Lösung eingeleitet wird, entsteht deshalb eine Lösung von Halogenat und Halogenid. Die technische Herstellung von Natriumchlorat erfolgt genauso wie die Hypochlorit-Herstellung, d. h. durch Elektrolyse einer konzentrierten NaCl-Lösung unter guter Durchmischung, damit das an der Anode gebildete Chlor mit dem an der Kathode gebildetem Hydroxid reagiert; der einzige Unterschied liegt in der höheren Temperatur. Aus der konzentrierten Lösung kristallisiert Natriumchlorat aus, da es weniger löslich als Natriumchlorid ist.

$$3\,XO^- \rightarrow XO_3^- + 2\,X^-$$

$$3\,X_2 + 6\,OH^-(aq) \xrightarrow{\text{Wärme}} 5\,X^-(aq) + XO_3^-(aq) + 3\,H_2O$$

Chlorat-Synthese durch Elektrolyse von *warmer* NaCl-Lösung:

Anode: $2\,Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2\,e^-$ 3x

Kathode: $2\,e^- + 2\,H_2O \rightarrow 2\,OH^- + H_2$ 3x

$3\,Cl_2 + 6\,OH^- \rightarrow 5\,Cl^- + ClO_3^- + 3\,H_2O$

Gesamtreaktion : $Cl^- + 3\,H_2O \rightarrow ClO_3^- + 3\,H_2$

Die Lösung einer Halogensäure erhält man durch Zugabe von Schwefelsäure zur Lösung des Bariumhalogenats, wobei schwerlösliches $BaSO_4$ ausfällt.

$$Ba^{2+}(aq) + 2\,XO_3^-(aq) + 2\,H^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) \rightarrow BaSO_4(s) + 2\,H^+(aq) + 2\,XO_3^-(aq)$$

$HClO_3$ und $HBrO_3$ können aus der wässrigen Lösung nicht isoliert werden, sie zersetzen sich dabei. HIO_3 kann dagegen als farbloser Feststoff erhalten werden.

Alle drei Halogensäuren sind starke Säuren. Sowohl die Säuren als auch die Halogenate sind starke Oxidationsmittel. Gemische von Chloraten mit leicht oxidierbaren Stoffen sind explosiv. Kaliumchlorat ist neben Schwefel oder Antimonsulfid und einem Bindemittel ein Bestandteil in den Köpfen von Zündhölzern.

Feste Chlorate zersetzen sich beim Erhitzen. Bei hohen Temperaturen, insbesondere bei Anwesenheit eines Katalysators wie MnO_2, spalten sie Sauerstoff ab. Bei mäßigen Temperaturen und in Abwesenheit eines Katalysators disproportionieren sie zu Perchlorat und Chlorid.

$$2\,KClO_3(s) \xrightarrow{(MnO_2)} 2\,KCl\,(s) + 3\,O_2(g)$$

$$4\,KClO_3(s) \longrightarrow 3\,KClO_4(s) + KCl(s)$$

24.6.4 Perhalogensäuren und Perhalogenate

Perchlorate werden durch kontrolliertes Erwärmen von Chloraten oder durch Elektrolyse von kalten Chlorat-Lösungen hergestellt. Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf ein Perchlorat kann Perchlorsäure freigesetzt und abdestilliert werden. Reine Perchlorsäure ist eine explosive Flüssigkeit. Sie gehört zu den stärksten bekannten Säuren und ist ein starkes Oxidationsmittel. Mit Wasser bildet sie die kristalline Verbindung $H_3O^+ClO_4^-$ („$HClO_4 \cdot H_2O$“). Konzentrierte Perchlorsäure-Lösungen reagieren heftig, oft explosionsartig, mit organischen Verbindungen. Durch Wasserentzug mit Phosphor(V)-oxid entsteht das Anhydrid der Perchlorsäure, das Dichlorheptoxid Cl_2O_7; es ist eine explosive Flüssigkeit.

$$BrO_3^- + F_2 + H_2O \rightarrow BrO_4^- + 2\,HF$$

Perbromate werden durch Oxidation von Bromaten mit F_2 oder XeF_2 in alkalischer Lösung hergestellt. Im Gegensatz zu Perchlorat und Perbromat kann das Periodat weitere Oxid-Ionen aufnehmen. Dabei erhöht sich die Koordinationszahl am Iod-Atom auf sechs in oktaedrischer Anordnung. Mehrere Periodsäuren sind bekannt; die wichtigste ist die Orthoperiodsäure H_5IO_6 oder $(HO)_5IO$. Periodate werden durch Oxidation von Iodaten mit Hypochlorit erhalten. Salze mit den Anionen IO_4^-, IO_6^{5-}, $I_2O_9^{4-}$ und $I_2O_{10}^{6-}$ sind herstellbar. Durch Kondensation (Verknüpfung von Baugruppen unter Wasserabspaltung) sind aus $(HO)_5IO$ Polyperiodate wie $I_2O_9^{4-}$, $I_2O_{10}^{6-}$ oder $I_2O_{11}^{8-}$ zugänglich, bei denen die IO_6-Oktaeder über gemeinsame O-Atome verknüpft sind.

$$IO_3^- + OCl^- \rightarrow IO_4^- + Cl^-$$

24.7 Verwendung der Halogene

Zu den wichtigsten Anwendungen der Halogene und ihrer Verbindungen gehören:

- **Fluor.** Von Bedeutung sind synthetischer Kryolith und Fluor-Kohlenstoff-Verbindungen. Die natürlichen Vorkommen von Kryolith, Na_3AlF_6, reichen nicht aus, um den Bedarf für die elektrolytische Gewinnung von Aluminium aus Aluminiumoxid zu decken (vgl. S. 452). Kohlenstofffluoride (fluorierte Kohlenwasserstoffe) zeichnen sich durch eine besondere Reaktionsträgheit aus. Verbindungen wie Dichlordifluormethan (CCl_2F_2; „Frigene“) dienten als Kühlmedien in Kühlgeräten und als Treibmittel in Sprühdosen (vgl. Abschnitt 32.1, S. 514); für Kühlgeräte wird jetzt 1,1,1,2-Tetrafluorethan ($F_3C{-}CH_2F$) und 2,3,3,3-Tetrafluorpropen ($H_2C{=}CF{-}CF_3$) bevorzugt. Polytetrafluorethen (polymerisiertes $F_2C{=}CF_2$, „Teflon“; vgl. Abschnitt 33.3, S. 552) ist ein Kunststoff, der chemisch besonders widerstandsfähig ist. Flüssige Kohlenstofffluoride dienen als chemisch widerstandsfähige Schmiermittel. Mit elementarem Fluor wird Uranhexafluorid (UF_6) hergestellt, das zur Trennung der Isotope ^{235}U und ^{238}U dient (vgl. S. 163 und S. 607).

  Gut bekannt, aber von geringerer Bedeutung ist der Einsatz von Fluoriden (hauptsächlich Natriumfluorid) als Zusatz zu Trinkwasser oder Zahnpasta, um dem Zahnverfall zu begegnen. Nur kleine Fluorid-Konzentrationen sind zulässig, anderenfalls wirken Fluoride giftig. Die dauerhafte Aufnahme von mehr als 20 mg Fluorid pro Tag führt zu einer chronischen Fluorvergiftung.

- **Chlor.** Eine große Zahl von Chlor-Verbindungen wird technisch hergestellt. Die meisten sind organische Verbindungen, zu deren Synthese man von Chlor oder Chlorwasserstoff ausgeht. Sie dienen zum Beispiel als Kunststoffe, Pflanzenschutzmittel, Lösungsmittel, Medikamente, Farbstoffe oder Kühlmittel. Große Mengen HCl kommen bei der Erdölaufarbeitung, Metallurgie, Metallreinigung, Nahrungsmittelverarbeitung und Herstellung von anorganischen Chloriden zum Einsatz. Metallchloride werden auch mit elementarem Chlor hergestellt, das außerdem zum Bleichen von Papier und Textilien und zur Desinfektion von Wasser dient.
- **Brom.** Organische Brom-Verbindungen sind Zwischenprodukte bei der Synthese von Farbstoffen, pharmazeutischen Produkten und Pflanzenschutzmitteln. Bromhaltige organische Verbindungen dienen als Flammschutzmittel in Kunststoffen. Kaliumbromid findet medizinische Anwendung. Silberbromid ist die lichtempfindliche Substanz in photographischen Filmen.
- **Iod** und seine Verbindungen haben weit geringere Bedeutung als die übrigen Halogene und Halogen-Verbindungen. Zu den Anwendungen gehört die Herstellung pharmazeutischer Produkte, Farbstoffe und Silberiodid für photographische Zwecke.

Übungsaufgaben

(Lösungen s. S. 652)

24.1 Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen für die Synthese von:

a. F_2 aus CaF_2
b. Cl_2 aus NaCl
c. Br_2 aus Meerwasser
d. I_2 aus $Ca(IO_3)_2$
e. HBr aus PBr_3

24.2 Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen für die Synthese von Chlor aus Cl^-(aq) mit

a. MnO_2(s)
b. PbO_2(s)
c. MnO_4^-(aq)
d. $Cr_2O_7^{2-}$(aq)

Kann man mit den analogen Reaktionen auch F_2, Br_2 und I_2 herstellen (Begründung)?

24.3 Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen für die Reaktionen von HF(aq) mit:

a. SiO_2
b. Na_2CO_3
c. KF
d. CaO

24.4 Formulieren Sie Reaktionsgleichungen für die Reaktionen von Cl_2(g) mit:

a. H_2(g)
b. Zn(s)
c. P_4(s)
d. S_8(s)
e. H_2S(g)
f. CO(g)
g. SO_2(g)
h. I^-(aq)
i. H_2O

24.5 Bei welcher Verbindung der folgenden Paare hat die Bindung einen größeren ionischen Charakter?

a. BeF_2 oder $BeBr_2$
b. $FeCl_2$ oder $FeCl_3$
c. MgI_2 oder SrI_2
d. $ScCl_3$ oder PCl_3
e. $SrCl_2$ oder YCl_3

24.6 Iodtrichlorid ist dimer, d. h. es hat die Molekularformel $(ICl_3)_2$. Leiten Sie die Molekülstruktur mit Hilfe der Valenzelektronenpaar-Abstoßungstheorie ab.

24.7 Durch Reaktion von Iodtrichlorid mit Cl^--Ionen entsteht das ICl_4^--Ion. Welche Struktur hat dieses Ion?

24.8 Erklären Sie die Struktur des I_3^--Ions mit der Valenzelektronenpaar-Abstoßungstheorie.

24.9 Flüssiges Bromtrifluorid dissoziiert in geringem Maße gemäß $2\,BrF_3 \rightleftarrows BrF_2^+ + BrF_4^-$.
Welche Strukturen haben diese Ionen?

24.10 Eine wässrige NaCl-Lösung wird eine Stunde lang mit einem Strom von 1000 A elektrolysiert. Nehmen Sie eine Stromausbeute von 75 % an. Wie viel Gramm Cl_2, NaOCl oder $NaClO_3$ können erhalten werden? Wie sind die Bedingungen zu wählen, damit jeweils nur eine dieser Substanzen entsteht?

25 Die Edelgase

Übersicht

25.1 **Vorkommen und Gewinnung der Edelgase** · *384*

25.2 **Eigenschaften der Edelgase** · *385*

25.3 **Verwendung der Edelgase** · *386*

Zusammenfassung

Die Edelgase zeichnen sich durch ihre geringe chemische Reaktionsbereitschaft aus, die ein Ausdruck für die besondere Stabilität ihrer Elektronenkonfiguration ist. Von Helium und Neon sind bislang keine Verbindungen bekannt, und vom Argon und Krypton nur sehr wenige (z. B. KrF_2). Die am besten charakterisierten Edelgasverbindungen sind die Xenonfluoride XeF_2, XeF_4 und XeF_6, Xenonoxide (XeO_3 und XeO_4), Xenonoxidtetrafluorid ($XeOF_4$) und die Perxenate mit dem XeO_6^{4-}-Ion. Helium wird aus Erdgasquellen, Neon, Argon, Krypton und Xenon aus Luft gewonnen. Argon findet vor allem als Schutzgas Verwendung. Helium dient als Kühlmittel für tiefste Temperaturen.

Das herausragende Merkmal der Edelgase ist ihre chemische Reaktionsträgheit. Bis 1962 war keine echte Verbindung dieser Elemente bekannt, inzwischen sind jedoch eine ganze Reihe von Verbindungen hergestellt worden.

25.1 Vorkommen und Gewinnung der Edelgase

Alle Edelgase sind Bestandteile der Luft (s. Tab. 25.1), wobei der Volumenanteil des Argons 99,8 % des Edelgasanteils ausmacht. **Neon, Argon, Krypton** und **Xenon** werden als Nebenprodukte bei der fraktionierten Destillation von flüssiger Luft gewonnen (vgl. Abschnitt 26.2, S. 389).

Helium entsteht laufend im Erdinneren durch radioaktive Zerfallsprozesse aus Uran und anderen radioaktiven Elementen und findet sich deshalb in manchen Erdgasquellen, vor allem in Nordamerika (bis 8 % He-Anteil). Es wird daraus gewonnen, indem die übrigen Gase bis zu ihrer Kondensation abgekühlt werden und nur das Helium gasförmig bleibt. Helium ist ein wesentlicher Bestandteil der Sonne.

Radon ist ein Produkt des radioaktiven Zerfalls von Radium, das seinerseits durch den radioaktiven Zerfall von Uran und Thorium entsteht. Es treten mehrere Isotope des Radons auf, die alle selbst radioaktiv sind; die längste Halbwertszeit (3,82 Tage) hat das Isotop ^{222}Rn, das durch den Zerfall von ^{226}Ra entsteht (vgl. Abschnitt 35.7, S. 601). Durch seine ständige Bildung ist Radon in kleiner Menge im Erdreich enthalten und wird von dort an die Luft abge-

Tab. 25.1 Einige physikalische Eigenschaften der Edelgase.

	Smp. /°C	Sdp. /°C	Ionisierungsenergie /(kJ mol^{-1})	Volumenanteil in Luft[a] /Vol.-%
Helium	–272,2[b]	–268,9	2372	$5 \cdot 10^{-4}$
Neon	–248,6	–245,9	2080	$2 \cdot 10^{-3}$
Argon	–189,3	–185,8	1520	0,933
Krypton	–157,4	–152,9	1351	$1 \cdot 10^{-4}$
Xenon	–111,8	–107,1	1170	$9 \cdot 10^{-6}$
Radon	–71	–61,8	1037	ca. $6 \cdot 10^{-18}$[c]

[a] Trockene Luft auf Höhe des Meeresspiegels
[b] Bei 2,6 MPa Druck (Helium kann nur unter Druck zum Gefrieren gebracht werden)
[c] Regional verschieden

geben. In geschlossenen Räumen ist der Radon-Gehalt der Luft größer als in freier Atmosphäre, weil es aus dem Erdreich auch in Häuser eindringt und durch den Zerfall radioaktiver Elemente entsteht, die spurenweise in Baumaterialien enthalten sind.

25.2 Eigenschaften der Edelgase

Die stabile Elektronenkonfiguration der Edelgase spiegelt sich in ihren Eigenschaften wider. Die Atome zeigen nur sehr geringes Bestreben, sich mit anderen Atomen zu verbinden. In jeder Periode hat das Edelgas die höchste Ionisierungsenergie (vgl. Abb. 7.4, S. 102). Die niedrigen Schmelz- und Siedepunkte (Tab. 25.1) zeigen die schwachen Anziehungskräfte zwischen den Atomen an, die nur London-Kräfte sind. Mit zunehmender Ordnungszahl werden die Elektronen der äußersten Schale weniger stark gebunden. Dementsprechend nimmt die Ionisierungsenergie vom Helium zum Radon ab. Die zunehmende Größe der Elektronenwolke erklärt durch die zunehmend leichtere Polarisierung die Zunahme der London-Kräfte und damit die Zunahme der Schmelz- und Siedepunkte vom Helium zum Radon.

Helium hat den niedrigsten Schmelz- und Siedepunkt aller bekannten Stoffe. Außerdem ist es der einzige Stoff, der unter Normaldruck nicht zum Gefrieren zu bringen ist. Helium wird nur unter Druck fest. Beim Abkühlen des Gases unter Atmosphärendruck verflüssigt es sich bei 4,2 K zu einer normalen Flüssigkeit. Bei 2,2 K geht Helium dann in den *superfluiden* Zustand über, d. h. die Flüssigkeit verliert ihre Viskosität. Superfluides Helium fließt ohne Reibung durch engste Kapillaren und kriecht an den Wänden von Gefäßen hoch.

Die Ionisierungsenergie von Xenon ist annähernd die gleiche wie die von Sauerstoff. Da Verbindungen mit dem Ion O_2^+ ebenso wie das Sauerstofffluorid OF_2 bekannt sind, sollten auch Verbindungen des Xenons möglich sein; basierend auf dieser Idee konnte Neil Bartlett im Juni 1962 die erste Edelgasverbindung herstellen. Kurz darauf gelang die Herstellung der Xenonfluoride XeF_2, XeF_4 und XeF_6. Sie können durch direkte Synthese aus den Elementen erhalten werden, wobei die Reaktionsbedingungen, insbesondere das eingesetzte Xe : F_2-Verhältnis bestimmen, welches Produkt bevorzugt entsteht. Die Xenonfluoride sind farblose, kristalline und thermodynamisch stabile Verbindungen mit negativen Standardbildungsenthalpien (Tab. 25.2).

Tab. 25.2 Eigenschaften einiger Xenon-Verbindungen.

		Smp. /°C
XeF_2	farblose Kristalle	129
XeF_4	farblose Kristalle	117
XeF_6	farblose Kristalle	50
$XeOF_4$	farblose Flüssigkeit	–46
XeO_3	farblose Kristalle	*
XeO_4	farbloses Gas	*
$Na_4XeO_6 \cdot 8\,H_2O$	farblose Kristalle	

* explosiv

Sauerstoff-Verbindungen des Xenons entstehen durch Hydrolyse der Fluoride. Leitet man Ozon (O_3) durch eine alkalische Lösung von XeO_3, so entsteht das Perxenat-Ion XeO_6^{4-}, in dem Xenon die Oxidationszahl VIII hat. Die zugehörige Säure (H_4XeO_6) ist nicht bekannt, aber ihr Anhydrid, das Xenon(VIII)-oxid XeO_4; es entsteht aus Bariumperxenat durch Einwirkung von kalter Schwefelsäure. Die binären Xenonoxide sind thermodynamisch instabil und neigen zur explosiven Zersetzung in die Elemente.

$$XeF_6(s) + H_2O \rightarrow XeOF_4(l) + 2\,HF(g)$$

$$XeOF_4(l) + 2\,H_2O \rightarrow XeO_3(aq) + 4\,HF(aq)$$

$$3\,XeO_3(aq) + 12\,OH^-(aq) + O_3(g) \rightarrow 3\,XeO_6^{4-}(aq) + 6\,H_2O$$

$$Ba_2XeO_6(s) + 2\,H_2SO_4(l) \rightarrow 2\,BaSO_4 + XeO_4(g) + 2\,H_2O$$

Xenon kann auch als Ligand an Übergangsmetalle, insbesondere an Gold gebunden werden. Ein Salz mit dem Ion $[AuXe_4]^{2+}$ konnte aus Xenon und AuF_3 in der Supersäure HF + SbF_5 (S. 287) erhalten werden. Als weiteres Produkt entsteht ein Salz mit dem Xe_2^+-Ion.

$$6\,Xe + AuF_3 + 8\,SbF_5 \rightarrow [AuXe_4]^{2+}(Sb_2F_{11}^-)_2 + Xe_2^+Sb_4F_{21}^-$$

Die Reaktivität der Edelgase nimmt vom Radon zum Helium ab. Radon sollte das reaktivste sein; der radioaktive Zerfall erschwert die Erforschung seiner Chemie, und es ist noch nicht viel mehr bekannt, als seine Fähigkeit, sich mit Fluor zu verbinden. Krypton ist weniger reaktiv als Xenon, aber einige Verbindungen konnten hergestellt werden, von denen vor allem das Krypton(II)-fluorid (KrF_2) zu nennen ist; es entsteht bei tiefer Temperatur wenn eine elektrische Entladung auf ein Kr/F_2-Gemisch einwirkt.

Aus Argon und HF bildet sich unter UV-Bestrahlung HArF, das nur unterhalb von 27 K (–246 °C) beständig ist. Gold(I)-fluorid, AuF, bildet mit Ar und Ne Addukte Ar—Au—F und Ne—Au—F, die im festen Edelgas unterhalb von 10 K (–263 °C) nachgewiesen wurden.

Die Strukturen der Edelgasverbindungen lassen sich mit der Valenzelektronenpaar-Abstoßungstheorie verstehen (Abb. 25.1). XeF_2 ist linear aufgebaut; die drei freien Elektronenpaare besetzen die Äquatorialebene einer trigonalen Bipyramide. XeF_4 ist quadratisch-planar aufgebaut; die beiden freien Elektronenpaare besetzen zwei entgegengesetzte Positionen in einem Oktaeder. XeF_6 ist nicht regulär oktaedrisch aufgebaut. Neben den sechs bindenden ist noch ein weiteres, siebtes, freies Elektronenpaar vorhanden, das Platz beansprucht und die Koordinationsfigur stark verzerrt.

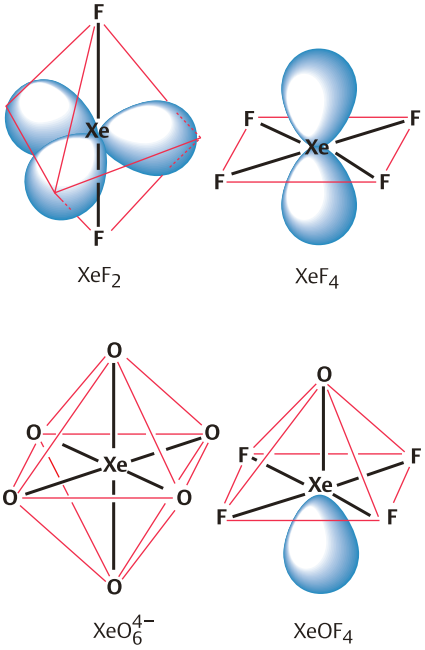


Abb. 25.1 Strukturen einiger Xenon-Verbindungen. Die blauen Wolken geben die Aufenthaltsorte der freien Elektronenpaare an.

25.3 Verwendung der Edelgase

Das häufigste und damit preiswerteste Edelgas, Argon, wird immer dann eingesetzt, wenn eine chemisch völlig indifferente Atmosphäre benötigt wird. Glühlampen werden mit Argon gefüllt; das Gas reagiert nicht mit dem heißen Glühdraht und erlaubt eine höhere Glühtemperatur als in einer evakuierten Birne wegen der dann geringeren Verdampfung des Metalls. Beim Schweißen wird durch eine Argon-Atmosphäre das Verbrennen der Metalle verhindert; ohne das Schutzgas könnte zum Beispiel Aluminium nicht geschweißt werden. Die elektrische Entladung durch ein Edelgas regt dieses zum Leuchten an. Diese Erscheinung macht man sich bei der Lichtreklame zunutze („Neon"-Röhren enthalten jedoch kein Neon, sondern Argon, Quecksilberdampf und eine Leuchtstoffbeschichtung auf der Innenseite des Glasrohrs).

Die Dichte von Helium beträgt nur 14% der Dichte von Luft. Es dient deshalb zum Füllen von Ballons; Wasserstoff hat zwar eine noch geringere Dichte, ist aber wegen seiner leichten Brennbarkeit gefährlich. Zum Erreichen tiefster Temperaturen ist Helium unersetzbar. Flüssiges Helium dient als Kühlmittel bei der Erforschung der Eigenschaften von Materie nahe am absoluten Nullpunkt. Manche Metalle zeigen bei diesen Temperaturen die Erscheinung der *Supraleitung*: Sie besitzen keinen elektrischen Widerstand mehr (s. S. 148). Elektromagnete für höchste magnetische Feldstärken werden aus supraleitenden Metallen (z. B. Nb/Ti-Legierung) hergestellt und in einem Bad aus flüssigem Helium bei 4 K betrieben.

Xenon ist ein gut verträgliches Narkosemittel ohne Nebenwirkungen, das zugleich als Schmerzmittel wirkt; es eignet sich besonders für Risikopatienten. Der hohe Preis steht der Verwendung nicht mehr entgegen, seit das Xenon aus der ausgeatmeten Luft wiedergewonnen wird oder die benötigte Menge durch intravenöse Gabe in einer Fettemulsuion begrenzt werden kann.

In Gas-Lasern wird ein Gas durch elektrische Entladung angeregt und zur Abstrahlung von intensivem, kohärentem, monochromatischem Licht gebracht. Geeignete Gase sind ein Helium/Neon-Gemisch oder Argon. Ein typischer Exciplex-Laser enthält ein Gemisch aus Fluor und Krypton; aus angeregtem Krypton und F_2 entsteht kurzlebiges, angeregtes Kryptonfluorid KrF, bei dessen Zersetzung ein sehr kurzer ultravioletter Lichtpuls abgestrahlt wird (Dauer einige Nanosekunden). Exciplex-Laser werden in der Medizin und Halbleiterherstellung verwendet.

Radon wird medizinisch zur Schmerztherapie bei chronischen rheumatischen Erkrankungen verwendet. Der schwachen α-Strahlung in Heilbädern mit radonhaltigem Wasser oder in Stollen mit radonhaltiger Luft wird eine entzündungshemmende Wirkung zugeschrieben. Der Heilwirkung stehen die Risiken der Aufnahme von radioaktiver Strahlung in den Körper gegenüber.

25

Exciplex steht für excited complex (z. B. KrF). Exciplex-Laser werden auch Excimer-Laser genannt (von excited dimer), weil der erste von ihnen nur Xenon enthielt, bei dessen Anregung kurzlebige, dimere Xe_2-Moleküle auftreten.

26 Die Elemente der 6. Hauptgruppe (Gruppe 16)

Zusammenfassung

Sauerstoff, das häufigste Element auf der Erde, wird durch *fraktionierte Destillation von flüssiger Luft* und in kleiner Menge durch Elektrolyse von Wasser gewonnen. Im Labor erhält man Sauerstoff durch *thermische Zersetzung* bestimmter Sauerstoff-Verbindungen (Oxide mancher Edelmetalle, Peroxide, Chlorate).

Sauerstoff bildet vier verschiedene Anionen:

Oxid-Ion O^{2-} *Peroxid-Ion* O_2^{2-}

Hyperoxid-Ion O_2^- *Ozonid-Ion* O_3^-

Alle *Metalle* mit Ausnahme einiger Edelmetalle reagieren mit Sauerstoff. Alle *Nichtmetalle* außer den Edelgasen und den Halogenen reagieren direkt mit Sauerstoff. Bei den meisten Reaktionen von Sauerstoff mit *Verbindungen* entstehen die gleichen Produkte wie bei den Reaktionen mit den Elementen, die in der Verbindung enthalten sind. Sauerstoff tritt in zwei *allotropen Formen* auf: O_2 und O_3 (Ozon). *Ozon* ist ein starkes Oxidationsmittel, das aus O_2 in elektrischen Entladungen oder bei Einwirkung von ultravioletter Strahlung entsteht.

Schwefel und Selen kommen in mehreren kristallinen und amorphen *Modifikationen* vor. *Schwefel* wird aus unterirdischen Lagerstätten nach dem *Frasch-Verfahren* gefördert. Aus Schwefelwasserstoff, der bei der Aufarbeitung von Kohle, Erdöl und Erdgas anfällt, wird Schwefel nach dem *Claus-Prozess* gewonnen. Hauptquelle für *Selen* und *Tellur* ist der Anodenschlamm der elektrolytischen Kupferraffination. Die Verbindungen H_2S, H_2Se und H_2Te sind giftige Gase, die aus den Elementen oder durch Einwirkung von Säuren auf Sulfide, Selenide bzw. Telluride erhältlich sind. Sie sind schwache Säuren.

Wichtige Verbindungen, in denen der Schwefel in der Oxidationsstufe +IV auftritt, sind *Schwefeldioxid* (SO_2), *Schweflige Säure* (H_2SO_3) und die *Sulfite*. Vom Selen und Tellur gibt es entsprechende Verbindungen. H_2SO_3 ist ebenso wie H_2TeO_3 nicht als reine Substanz isolierbar. Die wichtigsten Verbindungen mit Schwefel der Oxidationszahl +VI sind *Schwefeltrioxid* (SO_3), *Schwefelsäure* (H_2SO_4) und die *Sulfate*. Schwefelsäure, die technisch nach dem *Kontaktverfahren* hergestellt wird, findet vielfältige Anwendung. Selen und Tellur bilden in der Oxidationsstufe +VI ebenfalls Oxide und Oxosäuren. Weitere Schwefelsäuren sind die *Dischwefelsäure*, die *Peroxomono-* und die *Peroxodischwefelsäure*. Im *Thiosulfat-Ion* ($S_2O_3^{2-}$) sind zwei unterschiedliche Schwefel-Atome enthalten.

Zur 6. Hauptgruppe (oder Gruppe 16) des Periodensystems gehören die Elemente Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur und Polonium. Sie werden auch **Chalkogene** genannt. Sauerstoff unterscheidet sich in seinen Eigenschaften deutlich von den übrigen Elementen dieser Gruppe. Polonium ist ein Produkt des radioaktiven Zerfalls von Radium. Es ist selbst ebenfalls radioaktiv; das am leichtesten zugängliche Isotop, ^{210}Po, hat nur eine Halbwertszeit von 138,4 Tagen. Wegen seiner Instabilität hat Polonium keine Bedeutung und seine Eigenschaften sind wenig erforscht.

Übersicht

26.1 **Allgemeine Eigenschaften der Chalkogene** · *388*

26.2 **Vorkommen und Gewinnung von Sauerstoff** · *389*

26.3 **Reaktionen des Sauerstoffs** · *389*

26.4 **Verwendung von Sauerstoff** · *392*

26.5 **Ozon** · *392*

26.6 **Schwefel, Selen und Tellur** · *393*

26.7 **Vorkommen und Gewinnung von Schwefel, Selen und Tellur** · *394*

26.8 **Wasserstoff-Verbindungen von Schwefel, Selen und Tellur** · *395*

26.9 **Schwefel-, Selen- und Tellur-Verbindungen in der Oxidationsstufe + IV** · *396*

26.10 **Schwefel-, Selen- und Tellur-Verbindungen in der Oxidationsstufe + VI** · *398*

26.11 **Verwendung von Schwefel, Selen und Tellur** · *401*

Übungsaufgaben · *401*

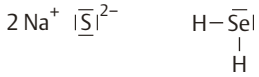
Schlüsselworte (s. Glossar)

Chalkogen
Allotropie
Polymorphie

Frasch-Verfahren
Claus-Prozess
Kontakt-Verfahren

Peroxosäuren

chalkos (griechisch) = Erz, Kupfer
gennan (griechisch) = bilden, erzeugen



26.1 Allgemeine Eigenschaften der Chalkogene

Einem Chalkogen-Atom fehlen zwei Elektronen, um die Elektronenkonfiguration des nächsten Edelgases zu erreichen. Es hat daher eine Tendenz, zwei Elektronen aufzunehmen. Mit stark reduzierend wirkenden Elementen werden Ionenverbindungen gebildet, zum Beispiel Na_2S mit dem Anion S^{2-}. Eine edelgasähnliche Konfiguration kann auch durch die Ausbildung von zwei kovalenten Bindungen erreicht werden, zum Beispiel im H_2Se.

Einige Eigenschaften der Elemente sind in Tab. 26.1 zusammengestellt. Jedes Chalkogen ist weniger reaktiv als das im Periodensystem rechts stehende Halogen. Die Elektronegativitäten nehmen mit zunehmender Ordnungszahl ab. Sauerstoff ist nach Fluor das elektronegativste Element; Schwefel hat etwa die gleiche Elektronegativität wie Iod. Dementsprechend sind die Bindungen in den Oxiden der meisten Elemente überwiegend ionisch, während bei den Sulfiden, Seleniden und Telluriden nur diejenigen mit den Alkali- und Erdalkalielementen Ionenverbindungen sind.

Chemisch verhalten sich die Chalkogene überwiegend wie Nichtmetalle. Bei den schwereren Elementen zeigen sich jedoch gewisse metallische Eigenschaften. Wie zu erwarten, nimmt der metallische Charakter mit der Ordnungszahl, der zunehmenden Atomgröße und der abnehmenden Ionisierungsenergie zu. Polonium ist als Metall anzusehen; in wässriger Lösung scheint es Kationen bilden zu können, während die Oxidationszahl –II (z. B. im H_2Po) instabil ist. Elementares Tellur verhält sich ähnlich wie ein Metall, seine Verbindungen entsprechen aber mehr denen eines Nichtmetalls. Tellur-Kationen sind nur mit Anionen von starken Säuren bekannt. Festes elementares Selen bildet eine nichtmetallische und eine halbmetallische Modifikation.

Vom Schwefel, Selen und Tellur gibt es Verbindungen mit positiven Oxidationszahlen. Vor allem die Oxidationszahlen +IV und +VI sind von Bedeutung. Beim Sauerstoff spielen positive Oxidationszahlen nur bei wenigen Verbindungen mit Fluor eine Rolle.

Tab. 26.1 Einige Eigenschaften der Chalkogene.

	Sauerstoff	Schwefel	Selen	Tellur
Farbe	farblos; flüssig: hellblau	gelb; flüssig: rotbraun	rot (Se_8); grau (Se_x)	grau
Molekülformel	O_2	S_8-Ring	Se_8-Ring; Se_x-Kette	Te_x-Kette
Schmelzpunkt /°C	–218,8	119 (β-S_8)	221 (Se_x)	450
Siedepunkt /°C	–182,9	444,6	685	988
Kovalenzradius /pm	74	104	117	137
X^{2-}-Ionenradius /pm	140	184	198	221
Erste Ionisierungsenergie /(kJ mol^{-1})	1314	1000	941	869
Elektronegativität	3,4	2,6	2,6	2,1
Bindungsenergie der Einfachbindung /(kJ mol^{-1})	138	213	184	138
E^0 zur Reduktion des Elements zu H_2X in saurer Lösung /V	1,23	0,14	–0,40	–0,79

26

Linde AG

Carl von Linde
* 1842 Berndorf/Oberfranken
† 1934 München

Die in Tab. 26.1 angegebenen Normalpotenziale geben einen Eindruck der oxidierenden Eigenschaften der Elemente. Sauerstoff ist ein starkes Oxidationsmittel, aber diese Eigenschaft nimmt zum Tellur hin auffällig stark ab. H_2Se und H_2Te sind bereits stärkere *Reduktionsmittel* als Wasserstoff. Man vergleiche auch die Normalpotenziale mit denjenigen, die für die Halogene in Tab. 24.1 aufgeführt sind.

26.2 Vorkommen und Gewinnung von Sauerstoff

Sauerstoff ist in dem uns zugänglichen Bereich der Erde das häufigste aller Elemente (vgl. Tab. 1.1, S. 23). In der Luft ist elementarer Sauerstoff zu etwa 21,0 Volumen-% oder 23,2 Massen-% enthalten. Die meisten Minerale enthalten gebundenen Sauerstoff. Siliciumdioxid, SiO_2, ist der Hauptbestandteil im Sand und findet sich in vielen anderen Mineralien. Silicate sind Verbindungen aus Sauerstoff, Silicium und Metallen; zu ihnen gehören zahlreiche Mineralien, die den Großteil des Erdreichs ausmachen. Weitere sauerstoffhaltige Mineralien sind bestimmte Oxide, Sulfate und Carbonate. Sauerstoff ist Bestandteil der Verbindungen der belebten Natur; der menschliche Körper besteht zu über 60% aus gebundenem Sauerstoff.

Drei Sauerstoff-Isotope kommen in der Natur vor:

^{16}O (99,759%) ^{17}O (0,037%) ^{18}O (0,204%)

Luft ist ein Gasgemisch. Ihre Zusammensetzung hängt von der Höhenlage und, in geringerem Maße, von der Ortslage ab. Die Analyse der Zusammensetzung von Luft erfolgt nachdem Feuchtigkeit und Schwebestoffe (wie Staub, Pollen und Sporen) entfernt wurden. In Tab. 26.2 sind einige Bestandteile der Luft mit ihren Volumenanteilen auf Höhe des Meeresspiegels angegeben.

Über 99% des technisch produzierten Sauerstoffs werden durch fraktionierte Destillation von flüssiger Luft gewonnen. Flüssige Luft wird nach dem *Linde-Verfahren* aus trockener Luft, aus der das Kohlendioxid entfernt wurde, erhalten. Bei dem Verfahren wird der Joule-Thomson-Effekt ausgenutzt (s. Abschnitt 10.10, S. 165). Stickstoff hat einen niedrigeren Siedepunkt (–196 °C) als Sauerstoff (–183 °C). Durch die fraktionierte Destillation und mit einigen zusätzlichen Abtrennungsmethoden können auch die Edelgase abgetrennt werden.

In kleinerer Menge wird Sauerstoff in sehr reiner Form, aber relativ kostspielig, durch die Elektrolyse von Wasser erhalten.

Zur Herstellung von Sauerstoff im Laboratorium werden bestimmte Sauerstoff-Verbindungen thermisch zersetzt:

- **Oxide.** Silberoxid (Ag_2O) und Quecksilberoxid (HgO) zersetzen sich beim Erhitzen in die Elemente.
- **Peroxide.** Peroxide wie Natriumperoxid (Na_2O_2) oder Bariumperoxid (BaO_2), die das Ion O_2^{2-} enthalten, spalten bei Erwärmung Sauerstoff ab. Wasserstoffperoxid (H_2O_2) zersetzt sich bereits bei Raumtemperatur in Anwesenheit von Katalysatoren.
- **Nitrate und Chlorate.** Nitrate der Alkalimetalle spalten beim Erhitzen einen Teil ihres Sauerstoffs ab und bilden Nitrite. Kaliumchlorat verliert beim Erhitzen seinen gesamten Sauerstoff; MnO_2 dient dabei als Katalysator.

26.3 Reaktionen des Sauerstoffs

Sauerstoff wirkt auf viele Stoffe als Oxidationsmittel, bei Raumtemperatur verlaufen die meisten Reaktionen jedoch außerordentlich langsam. Die Ursache hierfür ist die hohe Bindungsenergie im O_2-Molekül (494 kJ/mol); Reaktionen, bei denen die Bindung im O_2-Molekül aufgebrochen werden muss, finden in der Regel nur bei hohen Temperaturen statt. Viele dieser Reaktionen sind stark

Tab. 26.2 Zusammensetzung von reiner, trockener Luft.

	Volumenanteil /(cL · L^{-1})
N_2	78,08
O_2	20,94
Ar	0,933
CO_2	0,040
Ne	0,0018
He	$5 \cdot 10^{-4}$
CH_4	$2 \cdot 10^{-4}$
Kr	$1 \cdot 10^{-4}$
H_2	$5 \cdot 10^{-5}$
N_2O	$3 \cdot 10^{-5}$
CO	$2 \cdot 10^{-5}$
Xe	$9 \cdot 10^{-6}$
O_3	$1 \cdot 10^{-6}$
NH_3	$1 \cdot 10^{-6}$
NO_2	$1 \cdot 10^{-7}$
SO_2	$2 \cdot 10^{-8}$
H_2S	$2 \cdot 10^{-8}$

$$2\,HgO(s) \xrightarrow{\Delta} 2\,Hg(l) + O_2(g)$$

(das Symbol Δ über dem Reaktionspfeil bedeutet Reaktion bei Erwärmung)

$$2\,Na_2O_2(s) \xrightarrow{\Delta} 2\,Na_2O(s) + O_2(g)$$

$$2\,BaO_2(s) \xrightarrow{\Delta} 2\,BaO(s) + O_2(g)$$

$$2\,H_2O_2(l) \xrightarrow[(Kat.)]{} 2\,H_2O(l) + O_2(g)$$

$$2\,NaNO_3(s) \xrightarrow{\Delta} 2\,NaNO_2(s) + O_2(g)$$

$$2\,KClO_3(s) \xrightarrow[(MnO_2)]{\Delta} 2\,KCl(s) + 3\,O_2(g)$$

Gesellschaft Deutscher Chemiker

Carl Wilhelm Scheele
* 1742 Stralsund
† 1786 Köping/Schweden
Entdecker des Sauerstoffs, Stickstoffs und Chlors

$Cs(s) + O_2(g) \rightarrow CsO_2(s)$
$2\,Na(s) + O_2(g) \rightarrow Na_2O_2(s)$
$4\,Li(s) + O_2(g) \rightarrow 2\,Li_2O(s)$

$2\,Mg(s) + O_2(g) \rightarrow 2\,MgO(s)$
$4\,Al(s) + 3\,O_2(g) \rightarrow 2\,Al_2O_3(s)$
$2\,Hg(l) + O_2(g) \rightleftarrows 2\,HgO(s)$

$2\,Fe(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\,FeO(s)$
$3\,Fe(s) + 2\,O_2(g) \xrightarrow{500^\circ} Fe_3O_4(s)$
$4\,Fe(s) + 3\,O_2(g) \xrightarrow{>500^\circ} 2\,Fe_2O_3(s)$

$P_4(s) + 3\,O_2(g) \rightarrow P_4O_6(s)$
$P_4(s) + 5\,O_2(g) \rightarrow P_4O_{10}(s)$
$2\,C(s) + O_2(g) \rightarrow 2\,CO(g)$
$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$

$\frac{1}{8}S_8(s) + O_2(g) \rightarrow SO_2(g)$
$SO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \xrightarrow{(V_2O_5)} SO_3(g)$

$N_2(g) + O_2(g) \xrightarrow{\text{hohe Temp.}} 2\,NO(g)$
$2\,NO(g) + O_2(g) \xrightarrow{20^\circ C} 2\,NO_2(g)$

$2\,CO(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,CO_2(g)$
$2\,Cu_2O(s) + O_2(g) \rightarrow 4\,CuO(s)$

exotherm und laufen von selbst ab, nachdem sie durch anfängliches Erhitzen in Gang gesetzt wurden („Verbrennung"). Im Gegensatz zu den Reaktionen von gasförmigem Sauerstoff reagiert in Wasser gelöster Sauerstoff oft viel schneller; dies spielt zum Beispiel bei den Atmungsvorgängen im Organismus und bei der Korrosion von Eisen eine Rolle. Bei 20 °C und 101,3 kPa lösen sich 30,5 mL Sauerstoffgas in 1 L Wasser.

Sauerstoff bildet vier verschiedene Anionen: das Hyperoxid- (früher Superoxid genannt), das Peroxid-, das Oxid- und das Ozonid-Ion. Für die zwei ersten sind die Molekülorbital-Diagramme in Abb. 26.1 gezeigt. Das **Hyperoxid-Ion** O_2^- kann man als ein O_2-Molekül auffassen, das ein zusätzliches Elektron in ein π^*2p-Orbital aufgenommen hat; dadurch verringert sich die Zahl der ungepaarten Elektronen auf 1 und die Bindungsordnung auf $1\frac{1}{2}$. Das **Peroxid-Ion** O_2^{2-} verfügt in den π^*2p-Orbitalen über zwei Elektronen mehr als das O_2-Molekül; die Bindungsordnung beträgt nur noch 1 und das Ion ist diamagnetisch. Das **Oxid-Ion** O^{2-} ist isoelektronisch zum Neon und diamagnetisch. Das **Ozonid-Ion** O_3^- hat ein ungepaartes Elektron und ist paramagnetisch; es entsteht bei Reaktionen von Ozon (O_3, Abschnitt 26.5, S. 392) mit KO_2, KOH, RbOH oder CsOH.

Alle Metalle, ausgenommen einige Edelmetalle (z. B. Ag, Au, Rh), reagieren mit Sauerstoff. Von allen Metallen sind Oxide bekannt, einige müssen allerdings auf indirektem Weg hergestellt werden. Cäsium, Rubidium und Kalium reagieren mit Sauerstoff bei Normaldruck unter Bildung von Hyperoxiden. Bei der Reaktion mit Natrium entsteht das Peroxid. Lithium reagiert mit Sauerstoff zum normalen Oxid Li_2O, da das kleine Li^+-Ion mit den größeren O_2^{2-}- oder O_2^--Ionen keine stabilen Kristalle bilden kann.

Ausgenommen Barium, mit dem sich das Peroxid BaO_2 bildet, führt die Reaktion aller übrigen Metalle mit Sauerstoff zur Bildung von normalen Oxiden. In fein verteilter Form verbrennen manche Metalle, zum Beispiel Magnesium oder Aluminium, sehr lebhaft. Die Bildung von Oxiden edler Metalle (z. B. Hg, Ag, Au, Pt) ist reversibel. Bei hohen Temperaturen zerfallen solche Oxide wieder in die Elemente.

Bei Metallen, die in mehreren Oxidationsstufen auftreten können, hängt die Zusammensetzung des gebildeten Oxids im allgemeinen von der Menge des Sauerstoffs und des Metalls und von den Reaktionsbedingungen ab. So reagiert Eisen mit Sauerstoff bei niedrigem Sauerstoffdruck und Temperaturen über 600 °C unter Bildung von FeO; fein verteiltes Eisen, das an Luft erhitzt wird, bildet bei 500 °C Fe_3O_4 und bei Temperaturen über 500 °C Fe_2O_3. Rost ist hydratisiertes Fe_2O_3.

Mit Ausnahme der Edelgase und der Halogene reagieren alle Nichtmetalle mit Sauerstoff. Oxide der Halogene und der schweren Edelgase sind aber auf indirektem Wege zugänglich. Bei den Reaktionen von Phosphor und Kohlenstoff mit Sauerstoff hängt die Zusammensetzung der Produkte von der Menge des angebotenen Sauerstoffs ab. Bei begrenzter Sauerstoffzufuhr bilden sich die Oxide mit niedrigerer Oxidationszahl, P_4O_6 bzw. CO; bei reichlichem Sauerstoffangebot wird die höchstmögliche Oxidationszahl erreicht.

Bei der Verbrennung von Schwefel entsteht Schwefeldioxid; dieses kann in Anwesenheit eines Katalysators zu Schwefeltrioxid weiterverbrannt werden (vgl. Abschnitt 26.10, S. 398).

Die Reaktion von Stickstoff mit Sauerstoff ist eine der wenigen Verbrennungsreaktionen, die endotherm ist. Sie läuft nur bei hohen Temperaturen in begrenztem Maße ab (vgl. Abschnitt 27.8, S. 412). Das gebildete Stickstoffmonoxid, NO, reagiert bei Raumtemperatur mit Sauerstoff spontan zu NO_2 weiter.

Außer Schwefeldioxid und Stickstoffmonoxid können auch andere niedere Oxide mit Sauerstoff in höhere Oxide überführt werden, zum Beispiel Kohlenmonoxid und Kupfer(I)-oxid.

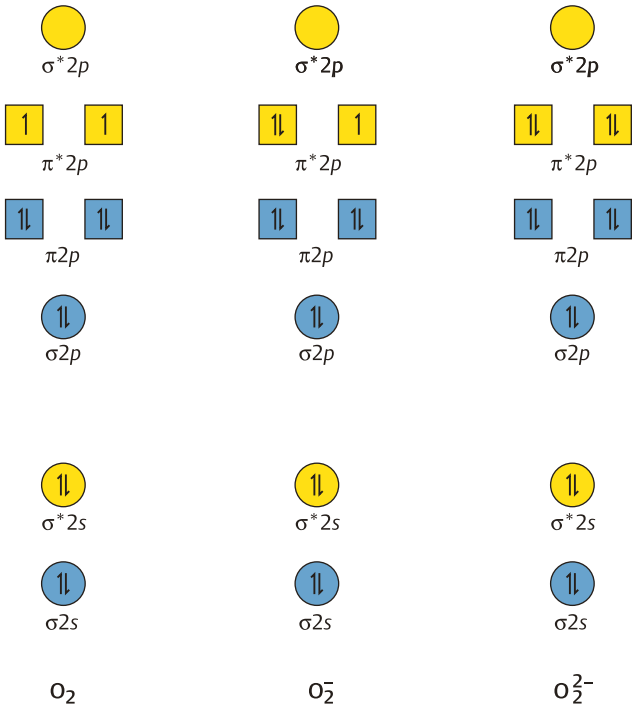


Abb. 26.1 Molekülorbital-Diagramme für das

Sauerstoff-Molekül	**Hyperoxid-Ion**	**Peroxid-Ion**
2 ungepaarte Elektronen	1 ungepaartes Elektron	kein ungepaartes Elektron
Bindungsordnung 2	Bindungsordnung $1\frac{1}{2}$	Bindungsordnung 1
O—O-Abstand 121 pm	O—O-Abstand 128 pm	O—O-Abstand 149 pm

Viele Verbindungen verbrennen zu den gleichen Produkten, die auch entstehen würden, wenn die darin enthaltenen Elemente direkt verbrannt würden. Zu den technisch wichtigen Verbrennungsprozessen gehört die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen, z. B. Methan, CH_4, wobei $H_2O(g)$, $CO(g)$ und $CO_2(g)$ entstehen. Die Reaktion von Metallsulfiden mit Sauerstoff unter Bildung von Metalloxiden und Schwefeldioxid wird „Rösten" genannt; sie ist bei der Aufarbeitung von Erzen von Bedeutung (Abschnitt 29.4, S. 449).

Wasserstoff verbindet sich mit Sauerstoff in stark exothermer Reaktion zu Wasserdampf. Auf indirektem Wege können die Elemente zu einer weiteren Verbindung, dem **Wasserstoffperoxid**, H_2O_2, vereint werden. Bei der technischen Gewinnung von Wasserstoffperoxid nach dem *Anthrachinon-Verfahren* wird Anthrachinon, $C_{14}H_8O_2$, mit Wasserstoff zu Anthrahydrochinon, $C_{14}H_8(OH)_2$, umgesetzt. Dieses reagiert mit Sauerstoff zu Wasserstoffperoxid unter gleichzeitiger Rückbildung von Anthrachinon (vgl. S. 520). Beim Direktsynthese-Verfahren wird eine nicht explosive Mischung aus Luft und Wasserstoff mit 3 % H_2-Volumenanteil unter Druck in Methanol an einem Katalysator umgesetzt; man erhält eine verdünnte H_2O_2-Lösung in Methanol. Wasserstoffperoxid entsteht auch bei der Behandlung von Peroxiden mit Säuren und bei der Hydrolyse von Peroxodisulfat (S. 400).

Wasserstoffperoxid ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 150,2 °C siedet und bei –0,4 °C gefriert. Es zersetzt sich in exothermer Reaktion zu Wasser und Sauerstoff. Beim Erhitzen von reinem Wasserstoffperoxid kann die Zersetzung explosionsartig verlaufen, weshalb Wasserstoffperoxid nur als wässrige Lösung im Handel ist („Perhydrol" mit 30 – 35 % H_2O_2). Bei Raumtemperatur ist die Zerfallsgeschwindigkeit sehr gering; in Anwesenheit von Katalysatoren tritt

$$2\,H_2S(g) + 3\,O_2(g) \rightarrow 2\,H_2O(g) + 2\,SO_2(g)$$
$$CS_2(l) + 3\,O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\,SO_2(g)$$
$$CH_4(g) + 2\,O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(g)$$
$$2\,ZnS(s) + 3\,O_2(g) \rightarrow 2\,ZnO(s) + 2\,SO_2(g)$$

H_2O_2-Synthesen

Anthrachinon-Verfahren:

$$C_{14}H_8O_2 + H_2 \rightarrow C_{14}H_8(OH)_2$$
$$C_{14}H_8(OH)_2 + O_2 \rightarrow C_{14}H_8O_2 + H_2O_2$$
$$\overline{H_2 + O_2 \rightarrow H_2O_2}$$

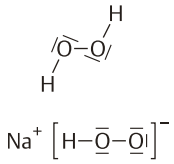
Direktsynthese:

$$H_2(g) + O_2(g) \xrightarrow[\text{Methanol}]{(Pd/Au)} H_2O_2$$

Aus Bariumperoxid:

$$BaO_2(s) + 2\,H^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) \rightarrow H_2O_2(aq) + BaSO_4(s)$$

$$2\,H_2O_2(l) \rightarrow 2\,H_2O + O_2(g)$$



dagegen ein schneller Zerfall ein. Als Katalysatoren wirken unter anderem Platin, MnO_2, $Fe^{3+}(aq)$, $I^-(aq)$, $OH^-(aq)$ sowie im Organismus das Enzym Katalase.

Die im H_2O_2 vorhandene Peroxid-Gruppe $-O-O-$ kommt kovalent gebunden auch in anderen Verbindungen vor, zum Beispiel im Peroxodisulfat-Ion, $[O_3S-O-O-SO_3]^{2-}$. Wasserstoffperoxid ist eine sehr schwache Säure; durch Neutralisation mit Natriumhydroxid kann Natriumhydroperoxid NaO_2H entstehen. Dieses bildet sich auch bei der Reaktion von Natriumperoxid mit Wasser:

$$Na_2O_2 + H_2O \rightarrow 2\,Na^+(aq) + HO_2^- + OH^-$$

Wasserstoffperoxid wird sowohl im Laboratorium wie auch industriell als Oxidationsmittel eingesetzt; es hat den Vorteil, keine belastenden Abfallstoffe zu hinterlassen. Ca. 60 % der Produktion werden als Bleichmittel in der Papier-, Zellstoff- und Textilindustrie eingesetzt. Bei der Behandlung von Abwasser mit H_2O_2 werden Reste an organischen Verunreinigungen zerstört.

26.4 Verwendung von Sauerstoff

Wegen seiner Eigenschaft, Verbrennungsvorgänge und die Atmung zu unterhalten, findet Sauerstoff vielfältige Anwendung. Bei Verwendung von reinem Sauerstoff oder von mit Sauerstoff angereicherter Luft verlaufen die Reaktionen schneller und oft mit besseren Ausbeuten als bei Verwendung von Luft. Sauerstoff kommt komprimiert in blau angestrichenen Stahlflaschen mit weißer Schulter in den Handel. Er wird vor allem für folgende Zwecke eingesetzt:

- Stahlgewinnung
- Herstellung von bestimmten Metallen
- Herstellung bestimmter Sauerstoff-Verbindungen wie Natriumperoxid und einiger organischer Verbindungen
- Zusammen mit Wasserstoff als Raketentreibstoff
- Zum Schweißen (meist Verbrennung von Acetylen, C_2H_2)
- Behandlung von Abwässern
- Als Atmungsgas (vermischt mit Stickstoff oder Helium) in der Medizin, Luft- und Raumfahrt und für Taucher und Unterseeboote

26.5 Ozon

Das Auftreten eines Elements in verschiedenen Formen im gleichen Aggregatzustand nennt man **Allotropie**. Eine Reihe von Elementen zeigt diese Erscheinung, zum Beispiel Bor, Kohlenstoff, Phosphor und Schwefel. Neben der normalen Form als O_2-Molekül bildet Sauerstoff noch eine *allotrope Form*, die aus dreiatomigen Molekülen O_3 besteht und Ozon genannt wird.

Ozon ist diamagnetisch und besteht aus gewinkelten Molekülen. Die beiden Bindungslängen sind gleich, ihre Länge (128 pm) liegt zwischen der Länge einer Doppelbindung (121 pm) und einer Einfachbindung (148 pm). Die Bindungsverhältnisse können durch die nebenstehenden mesomeren Grenzformeln zum Ausdruck gebracht werden.

Ozon ist ein blassblaues, sehr giftiges Gas mit einem charakteristischen Geruch. Sein Siedepunkt von –112 °C liegt höher als der von normalem Sauerstoff (–183 °C); das tiefblaue flüssige Ozon ist explosiv. Ozon ist in Wasser etwas besser löslich als Sauerstoff.

Den Geruch von Ozon kann man in der Nähe von elektrischen Funken, UV-Lampen, Laserdruckern und stark radioaktiv strahlenden Substanzen wahrnehmen.

Zur Herstellung von Ozon erzeugt man in einem Sauerstoff-Gasstrom eine „stille“ elektrische Entladung, indem zwischen zwei Elektroden eine Hochspannung angelegt wird. Durch die Zufuhr von elektrischer Energie werden O_2-Moleküle in O-Atome gespalten, die dann mit weiteren O_2-Molekülen reagieren. Die O_2-Spaltung kann auch durch ultraviolettes Licht bewirkt werden; dieser Vorgang findet unter dem Einfluss der Sonnenstrahlung ständig in höheren Schichten der Atmosphäre statt. Aus diesem Grunde enthält die Atmo-

$$\begin{aligned}
\tfrac{1}{2}O_2(g) &\rightarrow O(g) \quad \Delta H = +247\ \text{kJ/mol}\\
O(g) + O_2(g) &\rightarrow O_3(g) \quad \Delta H = -105\ \text{kJ/mol}\\
\hline
\tfrac{3}{2}O_2(g) &\rightarrow O_3(g) \quad \Delta H_f^0 = +142\ \text{kJ/mol}
\end{aligned}$$

sphäre Ozon, mit einer Maximalkonzentration in etwa 20 bis 25 km Höhe (abhängig von der geographischen Breite und Jahreszeit). Da Ozon ultraviolettes Licht absorbiert, wirkt die Ozonschicht in der Stratosphäre als Filter für die Sonnenstrahlung und bewahrt uns vor Schäden durch eine zu intensive UV-Strahlung, die z. B. Hautkrebs auslösen kann. Die Rolle des Ozons in der Atmosphäre wird in Abschnitt 27.9 (S. 417) behandelt.

Ozon ist energiereicher als normaler Sauerstoff. Es zerfällt in Umkehrung seiner Bildungsreaktion; der Zerfall verläuft in verdünntem Zustand relativ langsam, während reines Ozon explosionsartig zerfallen kann (vor allem in Anwesenheit von Katalysatoren). Ozon wirkt stark oxidierend und reagiert mit vielen Stoffen unter Bedingungen, bei denen O_2 noch nicht reagiert.

26.6 Schwefel, Selen und Tellur

Alle drei Elemente können in mehreren allotropen Formen auftreten.

Schwefel. Unter Normbedingungen kristallisiert Schwefel in gelben, orthorhombischen Kristallen (α-Schwefel), die aus S_8-Molekülen aufgebaut sind. In den Molekülen sind acht Schwefel-Atome durch kovalente Einfachbindungen zu einem gewellten Ring verknüpft („Kronenform", Abb. 26.2). Die S—S—S-Bindungswinkel betragen etwa 105°.

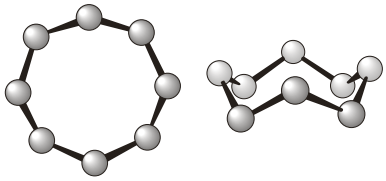


Abb. 26.2 Die Struktur des ringförmigen S_8-Moleküls aus zwei verschiedenen Blickrichtungen.

Der Schwefel ist unlöslich in Wasser, aber in manchen organischen Lösungsmitteln wie zum Beispiel Kohlenstoffdisulfid (CS_2) löslich. Auch in der Lösung liegen S_8-Moleküle vor. In chemischen Reaktionsgleichungen sollte elementarer Schwefel mit S_8 bezeichnet werden, häufig wird jedoch einfach nur das Symbol S geschrieben, wodurch die Gleichungen einfacher werden.

Beim Erwärmen von α-Schwefel wandelt er sich bei 95,6 °C langsam und reversibel in β-Schwefel um, dessen Kristalle monokline Symmetrie haben. Er besteht aus den gleichen S_8-Molekülen, die jedoch im Kristall in anderer Art gepackt sind. Das Auftreten verschiedener kristalliner *Modifikationen* des gleichen Stoffes nennt man **Polymorphie** (vgl. S. 188). β-Schwefel schmilzt bei 119,6 °C zu einer gelben, niedrigviskosen Flüssigkeit. Beim schnellen Erhitzen von α-Schwefel wird der Umwandlung zu β-Schwefel nicht genug Zeit gelassen; der oberhalb von 95,6 °C metastabile α-Schwefel schmilzt bei 114,5 °C. Man kennt bei festem Schwefel auch andere Ringgrößen von S_6 bis S_{20}. Diese Allotrope sind gegenüber S_8 thermodynamisch instabil und wandeln sich allmählich in S_8 um.

α-S_8 Smp.: 114,5 °C
β-S_8 Smp.: 119,6 °C

Flüssiger Schwefel besteht bei Temperaturen bis etwa 200 °C überwiegend aus S_8-Molekülen, die jedoch mit Schwefel-Ringen anderer Größe (S_n, n = 5–30) sowie mit hochmolekularen Ketten S_x (μ-Schwefel, $x = 10^3$ bis 10^6) im Gleichgewicht stehen. Ab etwa 150 °C nimmt der Anteil des hochmolekularen Schwefels stark zu, wodurch die Viskosität der Flüssigkeit stark zunimmt und bei 187 °C ein Maximum erreicht; gleichzeitig vertieft sich die Farbe nach rotbraun. Bei höheren Temperaturen nimmt die mittlere Kettenlänge der S_x-Moleküle und die Viskosität wieder ab. Wird die etwa 200 °C heiße Schmelze durch Eingießen in kaltes Wasser abgeschreckt, so erhält man gummiartigen, plastischen Schwefel (Abb. 26.3 a). Es handelt sich dabei um eine unterkühlte Flüssigkeit, die aus langen Kettenmolekülen besteht; bei Raumtemperatur tritt allmählich Umwandlung zu S_8 auf und es entsteht wieder kristallines Schwefelpulver (Abb. 26.3 b). Schwefel siedet bei 444,6 °C. Der Dampf besteht aus Molekülen S_8, S_7, S_6, S_5, S_4, S_3 und S_2, wobei der Anteil der kleinen Moleküle bei steigender Temperatur zunimmt. S_2 ist, wie O_2, paramagnetisch.

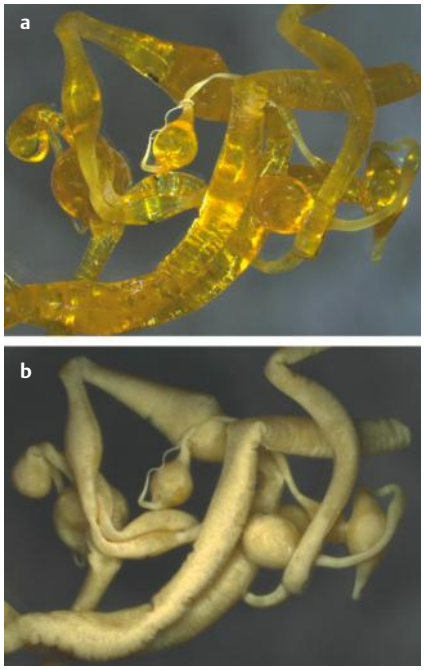
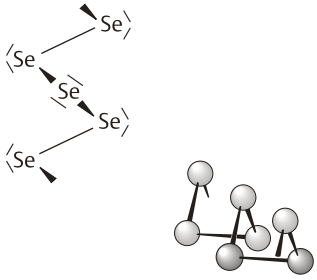


Abb. 26.3 Plastischer und rekristallisierter Schwefel. a Heißer, flüssiger Schwefel ergibt schnurförmigen, plastischen Schwefel bei Eingießen in Wasser. **b** Binnen weniger Tage bei Raumtemperatur wandelt sich der amorphe plastische Schwefel in kristallinen Schwefel um, der aus S_8-Molekülen besteht (b).

Selen. Vom Selen sind mehrere Modifikationen bekannt, die aus ringförmigen Se_8-Molekülen bestehen. Sie sind rot und leiten den elektrischen Strom nicht. Beim Abschrecken einer Selen-Schmelze entsteht glasartiges, schwarzes Selen;



beim Erwärmen wird es gummiartig wie der plastische Schwefel. Die bei Raumtemperatur stabile Modifikation des Selens ist grau und bildet metallisch glänzende Kristalle, die leicht der Länge nach zu Fasern gespalten werden können. Dieses graue („metallische“) Selen besteht aus spiralförmigen, langen Ketten von Selen-Atomen, die im Kristall parallel gebündelt sind. Es ist ein schlechter elektrischer Leiter (Halbleiter), die Leitfähigkeit nimmt aber unter Lichteinfluss etwa tausendfach zu.

Tellur hat ein silberweißes, metallisches Aussehen, ist aber ein schlechter elektrischer Leiter. Es besteht wie das graue Selen aus spiralförmigen, langen Kettenmolekülen. Man kennt keine zum roten Selen analoge Modifikation aus Te_8-Molekülen.

Vom **Polonium** sind zwei Modifikationen bekannt. Bei Raumtemperatur hat es ein kubisch-primitives Kristallgitter mit nur einem Atom pro Elementarzelle (Abb. 12.7, S. 185).

26.7 Vorkommen und Gewinnung von Schwefel, Selen und Tellur

Die wichtigsten Vorkommen von Schwefel, Selen und Tellur sind in Tab. 26.3 aufgeführt. Schwefel wird aus unterirdischen Lagerstätten gewonnen, die elementaren Schwefel im Gemisch mit Gestein enthalten. Der Schwefel wird nach dem **Frasch-Verfahren** zutage gefördert (Abb. 26.4). Dabei wird der Schwefel unterirdisch aufgeschmolzen, indem Wasser mit einer Temperatur von etwa 170 °C unter Druck in die Lagerstätte gepresst wird. Mit heißer Druckluft wird der flüssige Schwefel zusammen mit dem Wasser an die Oberfläche gefördert. Der so erhaltene Schwefel ist zu etwa 99,5 % rein; er kann durch Destillation weiter gereinigt werden.

Von Bedeutung ist die Gewinnung von Schwefel aus Schwefelwasserstoff, der bei der Verkokung von Kohle im Kokereigas und bei der „Entschwefelung“ von Erdöl anfällt (vgl. S. 499), und der auch im Erdgas und im „Wassergas“ (S. 365) enthalten ist. Die Überführung von Schwefelwasserstoff in Schwefel erfolgt vor allem durch den **Claus-Prozess**. Dabei wird ein Teil des Schwefelwasserstoffes

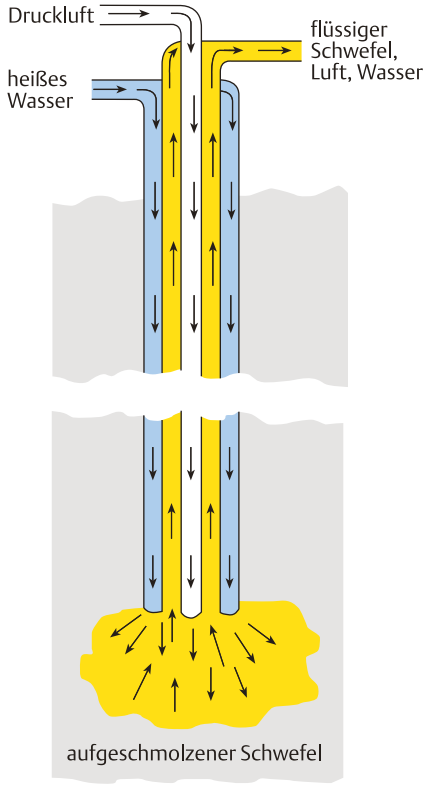


Abb. 26.4 Das Frasch-Verfahren.

Tab. 26.3 Vorkommen von Schwefel, Selen und Tellur.

	Anteil in der Erdkruste cg/g	Vorkommen
Schwefel	0,05	Elementar In zahlreichen Sulfiden, z. B. FeS_2 (Pyrit), PbS (Bleiglanz), ZnS (Zinkblende, Sphalerit), $CuFeS_2$ (Kupferkies, Chalkopyrit) In Sulfaten, vor allem $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$ (Gips) und $CaSO_4$ (Anhydrit), $MgSO_4 \cdot H_2O$ (Kieserit), $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$ (Bittersalz), $BaSO_4$ (Schwerspat) In Kohle als FeS_2 und in Form organischer Verbindungen. Im Erdöl in Form organischer Verbindungen. Im Erdgas als H_2S. In vulkanischen Gasen (H_2S, SO_2) Als Bestandteil von Proteinen im Pflanzen- und Tierreich
Selen	$9 \cdot 10^{-6}$	In Sulfiden in kleiner Menge in Form von Seleniden In seltenen Mineralien: PbSe, Cu_2Se, Ag_2Se
Tellur	$2 \cdot 10^{-7}$	In Sulfiden spurenweise in Form von Telluriden In seltenen Mineralien: PbTe, Cu_2Te, Ag_2Te, Au_2Te, $AuTe_2$

zu Schwefeldioxid verbrannt, das dann mit weiterem Schwefelwasserstoff an einem Katalysator umgesetzt wird:

$$1.\ 2\,H_2S(g) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,SO_2(g) + 2\,H_2O(g)$$

$$2.\ 4\,H_2S(g) + 2\,SO_2(g) \xrightarrow{(AlO(OH))} \tfrac{3}{4}\,S_8(g) + 4\,H_2O(g)$$

$$6\,H_2S + 3\,O_2 \longrightarrow \tfrac{3}{4}\,S_8 + 6\,H_2O$$

Die wichtigste Quelle für Selen und Tellur ist der Anodenschlamm, der bei der elektrolytischen Raffination von Kupfer anfällt (s. S. 455). Die Elemente stammen aus dem sulfidischen Kupfererz (meist Kupferkies, $CuFeS_2$).

26.8 Wasserstoff-Verbindungen von Schwefel, Selen und Tellur

Einige Reaktionen von Schwefel, Selen und Tellur sind in Tab. 26.4 zusammengefasst. Die Wasserstoff-Verbindungen H_2S, H_2Se und H_2Te können durch direkte Synthese aus den Elementen bei höherer Temperatur hergestellt werden; so entsteht Schwefelwasserstoff aus Wasserstoff und Schwefeldampf bei 600 °C in Anwesenheit eines Katalysators. Bequemer ist die Synthese aus einem Sulfid, Selenid bzw. Tellurid durch Einwirkung einer starken Säure. Schwefelwasserstoff wird häufig aus Eisen(II)-sulfid und Salzsäure hergestellt; das Eisensulfid erhält man durch Erhitzen eines Gemisches von Eisen-Pulver und Schwefel.

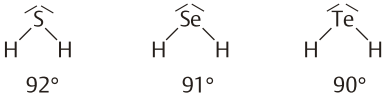
$$FeS(s) + 2\,H^+(aq) \rightarrow Fe^{2+}(aq) + H_2S(g)$$

In technischem Maßstab fällt Schwefelwasserstoff in großen Mengen bei der Entschwefelung von Erdöl an, außerdem ist es im Erdgas und im Kokereigas enthalten. Die Abtrennung von anderen Gasen erfolgt durch Absorption in einer kalten Lösung einer schwachen Base (z. B. Ethanolamin, $H_2N{-}CH_2{-}CH_2{-}OH$); beim Erhitzen der Lösung wird der Schwefelwasserstoff wieder freigesetzt.

$$HO{-}CH_2{-}CH_2{-}NH_2(aq) + H_2S(g)$$
$$\underset{\text{Wärme}}{\overset{\text{Kälte}}{\rightleftharpoons}} HO{-}CH_2{-}CH_2{-}NH_3^+(aq) + HS^-(aq)$$

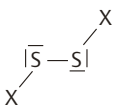
Bei der baktriellen Zersetzung von schwefelhaltigen Aminosäuren wie Cystein (Abschnitt 34.6, S. 574) entsteht H_2S auf biochemischem Weg.

Schwefelwasserstoff, Selenwasserstoff und Tellurwasserstoff sind farblose, sehr giftige und unangenehm riechende Gase (H_2S: Geruch fauler Eier; H_2Se: Geruch von faulem Rettich). Sie bestehen wie Wasser aus gewinkelten Molekülen. H_2S ist thermodynamisch stabil (ΔH_f^0 = –20 kJ/mol), H_2Se (ΔH_f^0 =



Tab. 26.4 Einige Reaktionen von Schwefel, Selen und Tellur.

Reaktionen des Schwefels	Bemerkungen
$n\,S + m\,M \rightarrow M_mS_n$	Ähnlich wie Schwefel reagieren Selen und Tellur mit zahlreichen Metallen (nicht mit Edelmetallen)
$n\,S + S^{2-} \rightarrow S_{n+1}^{2-}$	*S:* n = 1 – 8; Se: n = 1 – 11; Te: n = 1 – 10
$S + H_2 \rightarrow H_2S$	H_2S bei 600 °C (Katalysator); H_2Se bei > 400 °C; H_2Te bei 650 °C
$S + O_2 \rightarrow SO_2$	Reaktionsfähigkeit S > Se > Te
$S + 3\,F_2 \rightarrow SF_6$	SeF_6, TeF_6 genauso, Fluor-Überschuss
$S + 2\,F_2 \rightarrow SF_4$	SeF_4 genauso. TeF_4 wird indirekt hergestellt (TeF_6 + Te)
$2\,S + X_2 \rightarrow S_2X_2$	X = Cl oder Br. Se_2X_2 genauso
$S + 2\,X_2 \rightarrow SX_4$	SCl_4, $SeCl_4$ und $TeCl_4$ mit überschüssigem Chlor; SCl_4 nur bei tiefer Temperatur; $SeBr_4$, $TeBr_4$ mit überschüssigem Br_2; TeI_4 mit überschüssigem Iod
$S_2Cl_2 + Cl_2 \rightarrow 2\,SCl_2$	Nur SCl_2; SBr_2 ist unbekannt
$S + 4\,HNO_3 \rightarrow SO_2 + 4\,NO_2 + 2\,H_2O$	Heiße, konzentrierte Salpetersäure; mit S entstehen Gemische von SO_2 und SO_4^{2-}; mit Selen entsteht H_2SeO_3; mit Tellur entsteht $HTe_2O_4^+NO_3^-$



+30 kJ/mol) und H_2Te (ΔH_f^0 = +100 kJ/mol) sind dagegen metastabil. Der Zerfall in die Elemente ist bei H_2Se sehr langsam, bei H_2Te jedoch schnell. Tellurwasserstoff ist eine schwer handhabbare, zersetzliche Substanz.

Schwefelwasserstoff ist brennbar; je nach der Menge des angebotenen Sauerstoffs entsteht entweder Schwefel oder Schwefeldioxid neben Wasserdampf. Bei der Verbrennung von Selen- oder Tellurwasserstoff entsteht Wasserdampf und Selen bzw. Tellur.

$$H_2S(aq) \rightleftarrows H^+(aq) + HS^-(aq)$$
$$HS^-(aq) \rightleftarrows H^+(aq) + S^{2-}(aq)$$

H_2S, H_2Se und H_2Te sind in Wasser mäßig gut löslich. Sie sind schwache Säuren in der wässrigen Lösung. Die Säurestärke nimmt wie bei den Halogenwasserstoffen mit zunehmender Ordnungszahl des Elements zu, d. h. in der Reihenfolge $H_2S < H_2Se < H_2Te$. Die Säuren sind zweiprotonig. Das Verhalten der wässrigen Lösung von Schwefelwasserstoff wird in Abschnitt 19.5 (S. 303) behandelt.

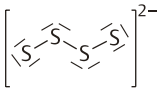
$$Al_2S_3(s) + 6\,H_2O \rightarrow 2\,Al(OH)_3(s) + 3\,H_2S(g)$$

Die Sulfide der Alkali- und Erdalkalimetalle sowie Ammoniumsulfid sind wasserlöslich. Manche Metallsulfide wie Aluminiumsulfid werden durch Wasser unter Bildung von schwerlöslichen Hydroxiden zersetzt. Die übrigen Metallsulfide sind in Wasser unlöslich.

Die Fällung von Sulfiden unter verschiedenen Bedingungen wird zur Trennung und Identifizierung von gelösten Kationen genutzt (Abschnitt 20.3, S. 317). Zum Nachweis des Sulfid-Ions kann man der Probe eine Säure zusetzen und dadurch H_2S-Gas erzeugen; hält man ein feuchtes, mit gelösten Pb^{2+}-Ionen (Blei(II)-acetat) getränktes Filtrierpapier in das Gas, so bildet sich schwarzes, schwerlösliches Blei(II)-sulfid.

$$Pb^{2+}(aq) + H_2S(g) \rightarrow \underset{\text{schwarz}}{PbS(s)} + 2\,H^+(aq)$$

Schwefel löst sich in Sulfid-Lösungen unter Bildung von Polysulfid-Ionen S_n^{2-}. Polyselenide und Polytelluride entstehen analog. Polysulfide mit S_2^{2-}- bis S_8^{2-}-Ionen sind identifiziert worden. Polyselenide und Polytelluride sind bis Se_{11}^{2-} bzw. Te_{10}^{2-} bekannt. In einem Polysulfid-Ion bilden die Schwefel-Atome eine Kette. Die Struktur des Disulfid-Ions (S_2^{2-}) entspricht der des Peroxid-Ions (Abschnitt 26.3, S. 390). Das Mineral Pyrit besteht aus Eisen(II)-disulfid, FeS_2.



Tetrasulfid-Ion

Disulfid-Ion

Wenn Polysulfid-Lösungen bei Raumtemperatur mit einer Säure versetzt werden, so entsteht Schwefelwasserstoff und Schwefel. Bei vorsichtiger Behandlung eines Polysulfids mit konzentrierter Salzsäure bei –15 °C kann man jedoch Disulfan (H_2S_2), Trisulfan (H_2S_3) und in kleiner Menge höhere Polysulfane (bis H_2S_8) erhalten. Die Polysulfane (Polyschwefelwasserstoffe) sind instabile, ölige Flüssigkeiten, die leicht zu Schwefelwasserstoff und Schwefel zerfallen.

$$S_n^{2-} + H^+ \rightarrow H_2S_n \rightarrow H_2S + (n-1)\,S$$

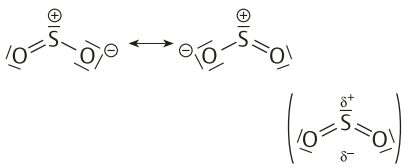
Sulfatreduzierende Bakterien über dem sauerstoffarmen, aber nährstoffreichen Meeresboden vor Namibia erzeugen große Mengen von H_2S und Methan. Dies führt zu regelmäßigen Gaseruptionen und Fischsterben vor der Küste.

26

26.9 Schwefel-, Selen- und Tellur-Verbindungen in der Oxidationsstufe +IV

$$\tfrac{1}{8}S_8(s) + O_2(g) \rightarrow SO_2(g)$$
$$2\,ZnS(s) + 3\,O_2(g) \rightarrow 2\,ZnO(s) + 2\,SO_2(g)$$

Schwefeldioxid entsteht bei der Verbrennung von Schwefel oder von Schwefel-Verbindungen. Die Verbrennung von Schwefel wird in großtechnischem Maßstab durchgeführt. SO_2 wird auch beim Rösten von sulfidischen Erzen (z. B. ZnS, PbS, Cu_2S, FeS_2) in Luft erhalten (Abschnitt 29.3, S. 449).



Schwefeldioxid ist ein farbloses, giftiges, stechend riechendes Gas. Es besteht aus gewinkelten Molekülen (Bindungswinkel 119,5°). Die relativ kurzen S—O-Abstände (143 pm) zeigen die Anwesenheit von π-Bindungen an (bisweilen wird es auch mit zwei Doppelbindungen formuliert, unter Oktett-Aufweitung am S-Atom). Aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativität von S und O und der gewinkelten Molekülstruktur ist das Molekül polar. Dementsprechend lässt sich SO_2 relativ leicht verflüssigen; beim Normdruck liegt der Siedepunkt bei –10 °C und bei 20 °C reicht ein Druck von etwa 300 kPa, um das Gas zu verflüssigen. Flüssiges SO_2 ist ein gutes Lösungsmittel für viele Stoffe.

Schwefeldioxid ist in Wasser mäßig gut löslich. Die Lösung nennt man Schweflige Säure (H_2SO_3). Die reine Verbindung H_2SO_3 ist instabil und kann nicht isoliert werden. Die Lösung wirkt als mittelstarke zweiprotonige Säure.

Salze der Schwefligen Säure sind isolierbar. Es gibt die „normalen" Salze wie zum Beispiel Natriumsulfit (Na_2SO_3) und die Hydrogensulfite (saure Salze, veraltet „Bisulfite" genannt), zum Beispiel Natriumhydrogensulfit ($NaHSO_3$). Sulfite entstehen, wenn SO_2-Gas in die Lösung eines Hydroxids eingeleitet wird. Wenn die Gaseinleitung fortgesetzt wird, werden Hydrogensulfite erhalten (diese Reaktion spielt beim nachfolgend genannten Wellmann-Lord-Verfahren eine Rolle).

Da Schweflige Säure instabil ist, wird bei Zusatz einer Säure zu einem Sulfit oder Hydrogensulfit SO_2-Gas freigesetzt. Dies ist eine bequeme Methode, um im Labor SO_2 herzustellen.

Schwefeldioxid, Schweflige Säure und Sulfite können gegenüber starken Reduktionsmitteln als Oxidationsmittel wirken. Wichtiger und häufiger sind jedoch Reaktionen, bei denen sie als Reduktionsmittel auftreten, wobei sie selbst zu Sulfat, SO_4^{2-}, oxidiert werden. Bereits beim Stehen an Luft werden Lösungen von Sulfiten allmählich zu Sulfaten oxidiert. Oxidationsmittel wie Permanganat, Dichromat, Chlor, Brom und Iod werden schnell reduziert.

Als unerwünschtes Nebenprodukt entsteht Schwefeldioxid bei der Verbrennung von Kohle und Erdölprodukten. Zur Verringerung der SO_2-Konzentration in den Rauchgasen kann bei der Kohleverbrennung feingemahlener Kalk ($CaCO_3$) eingeblasen werden. Bei der Verbrennung entsteht dann $CaSO_4$, das in die Asche gelangt. Günstiger ist die Rauchgas-Entschwefelung, wenn verwertbare Produkte anfallen. Dies geschieht überwiegend durch Einsprühen einer wässrigen Suspension von Kalk in den Abgasstrom. Dabei entsteht Gips ($CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$), der in der Bauindustrie Absatz findet, aber zum Teil auch deponiert werden muss.

Beim *Wellman-Lord-Verfahren* wird SO_2 mit einer Natriumsulfit-Lösung unter Bildung von Natriumhydrogensulfit herausgewaschen; durch Erhitzen der Lösung wird das SO_2 wieder freigesetzt. Daraus wird dann Schwefelsäure hergestellt oder durch Umsetzung mit Schwefelwasserstoff (wie beim Claus-Prozess) elementarer Schwefel gewonnen.

Von den *Thionylhalogeniden* SOX_2 (X = F, Cl oder Br) hat das **Thionylchlorid** Bedeutung als Chlorierungsmittel. Es ist eine farblose Flüssigkeit, die aus SO_2 und PCl_5 oder (im technischen Maßstab) aus SCl_2 und SO_3 hergestellt werden kann. Mit Verbindungen, die OH-Gruppen enthalten, reagiert es unter Austausch der OH-Gruppe gegen ein Chlor-Atom; daneben entstehen SO_2 und HCl, die als Gase leicht aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden können. Auch mit Wasser reagiert es entsprechend.

Selendioxid und **Tellurdioxid** werden bei der Reaktion der Elemente mit Sauerstoff erhalten. Sie werden jedoch meist durch Erhitzen des Reaktionsprodukts der Oxidation von Selen bzw. Tellur mit konzentrierter Salpetersäure hergestellt (vgl. Tab. 26.4, S. 395). Sowohl SeO_2 wie TeO_2 sind weiße Feststoffe.

Selenige Säure, H_2SeO_3, entsteht, wenn das gut lösliche SeO_2 in Wasser gelöst wird. Sie ist eine zweiprotonige Säure, die etwas schwächer als Schweflige Säure ist. Durch Eindampfen der Lösung kann die reine Verbindung erhalten werden. Tellurdioxid ist nur wenig löslich in Wasser und reine H_2TeO_3 ist unbekannt. In alkalischen Lösungen lösen sich SeO_2 und TeO_2 unter Bildung von Seleniten bzw. Telluriten.

Selen- und Tellur-Verbindungen der Oxidationszahl +IV sind stärkere Oxidationsmittel und schlechtere Reduktionsmittel als die entsprechenden Schwefel-Verbindungen. SeO_2 wird bei bestimmten Synthesereaktionen als Oxidationsmittel eingesetzt.

$$SO_2(aq) + H_2O \rightleftarrows H_2SO_3(aq)$$
$$\rightleftarrows H^+(aq) + HSO_3^-(aq)$$

Hydrogensulfit

kurz:

$$SO_2(aq) + H_2O \rightleftarrows H^+(aq) + HSO_3^-(aq)$$

zweite Dissoziationsstufe:

$$HSO_3^-(aq) \rightleftarrows H^+(aq) + SO_3^{2-}(aq)$$

Sulfit

$$2\,OH^-(aq) + SO_2(g) \rightarrow SO_3^{2-}(aq) + H_2O$$
$$H_2O + SO_3^{2-}(aq) + SO_2(g) \rightarrow 2\,HSO_3^-(aq)$$

$$SO_3^{2-}(aq) + 2\,H^+(aq) \rightarrow SO_2(g) + H_2O$$

$$2\,SO_3^{2-}(aq) + O_2(g) \rightarrow 2\,SO_4^{2-}(aq)$$

$$5\,SO_3^{2-}(aq) + 2\,MnO_4^- + 6\,H^+(aq) \rightarrow$$
$$5\,SO_4^{2-}(aq) + 2\,Mn^{2+}(aq) + 3\,H_2O$$

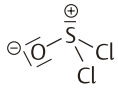
Entfernung von SO_2 aus Rauchgas

Durch beigemischtes Calciumcarbonat während der Verbrennung:

$$CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$
$$2\,CaO(s) + 2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,CaSO_4(s)$$

Durch Herauswaschen mit $CaCO_3$-Suspension im Gegenstrom:

$$SO_2(g) + H_2O \rightarrow H^+(aq) + HSO_3^-(aq)$$
$$HSO_3^-(aq) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightarrow SO_4^{2-}(aq) + H^+(aq)$$
$$2\,H^+(aq) + CaCO_3(s) \rightarrow$$
$$Ca^{2+}(aq) + CO_2(g) + H_2O$$
$$Ca^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) \rightarrow CaSO_4 \cdot 2\,H_2O(s)$$



Thionylchlorid

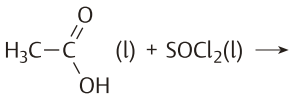
Synthese:

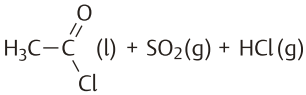
$$SO_2(g) + PCl_5(s) \rightarrow SOCl_2(l) + POCl_3(l)$$

Technische Synthese:

$$SCl_2 + SO_3 \rightarrow SOCl_2 + SO_2$$

Beispiel für eine Chlorierung mit Thionylchlorid:

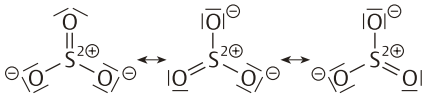




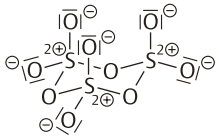
Hydrolyse:

$$SOCl_2(l) + H_2O \rightarrow SO_2(g) + 2\,HCl(g)$$

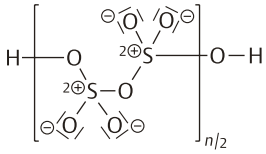
26.10 Schwefel-, Selen- und Tellur-Verbindungen in der Oxidationsstufe +VI



SO_3



$(SO_3)_3$



$HO{-}(SO_3)_n{-}H$

$n \approx 10^5$

Schwefeltrioxid entsteht durch Oxidation von Schwefeldioxid mit Luftsauerstoff. Da die Reaktion exotherm ist, liegt das Gleichgewicht bei sehr hohen Temperaturen auf der linken Seite (Prinzip des kleinsten Zwanges):

$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftarrows 2\,SO_3(g) \quad \Delta H = -198\ kJ/mol$$

Die Synthese von SO_3 ist nur bei nicht allzu hohen Temperaturen möglich (400 – 700 °C). Bei diesen Temperaturen verläuft die Reaktion nur in Anwesenheit eines Katalysators schnell genug (Vanadium(V)-oxid oder Platinschwamm).

Schwefeltrioxid ist eine flüchtige Verbindung (Sdp. 44,8 °C; Smp. 16,9 °C). Im Dampfzustand und im flüssigen Zustand besteht es aus planaren SO_3-Molekülen, die mit trimeren Molekülen $(SO_3)_3$ im Gleichgewicht stehen. Beim Abkühlen erstarrt Schwefeltrioxid zu farblosen Kristallen, die aus ringförmigen Molekülen $(SO_3)_3$ bestehen. In Anwesenheit von Spuren von Wasser kristallisiert faserförmiges Schwefeltrioxid, welches aus langen, kettenförmigen Molekülen besteht, die an den Enden OH-Gruppen tragen, $HO{-}(SO_3)_n{-}H$; genaugenommen handelt es sich um eine Polyschwefelsäure.

Schwefeltrioxid ist als starke Lewis-Säure und starkes Oxidationsmittel eine sehr reaktionsfähige Substanz. Es ist das Anhydrid der Schwefelsäure; mit Wasser reagiert es heftig unter Bildung der Säure und mit Oxiden bildet es Sulfate.

Schwefelsäure, H_2SO_4, ist eine der wichtigsten industriell hergestellten Chemikalien. Die Synthese erfolgt nach dem **Kontaktverfahren**, bei dem zunächst Schwefeldioxid hergestellt wird (meist durch Verbrennung von flüssigem Schwefel). Das SO_2 wird, wie oben beschrieben, an einem Katalysator („Kontakt") zu SO_3 weiteroxidiert. Weil die direkte Reaktion von SO_3 mit Wasser nicht problemlos durchführbar ist, wird das SO_3 in Schwefelsäure eingeleitet, wobei sich Dischwefelsäure ($H_2S_2O_7$) bildet. Durch Zusatz von Wasser wird dann Schwefelsäure der gewünschten Konzentration erhalten.

$$SO_3(g) + H_2SO_4(l) \rightarrow H_2S_2O_7(l)$$
$$H_2S_2O_7(l) + H_2O \rightarrow 2\,H_2SO_4(l)$$

Schwefelsäure ist eine ölige Flüssigkeit, die bei 10,4 °C gefriert. Bei 280 °C beginnt sie zu sieden, wobei sie sich unter Abgabe von SO_3 teilweise zersetzt bis sie eine Konzentration von 98,3 % erreicht; bei dieser Konzentration siedet sie ohne weitere Zersetzung bei 338 °C. Beim Erhitzen des Dampfes auf über 450 °C zersetzt sich Schwefelsäure vollständig zu SO_3 und H_2O.

Wenn man Schwefelsäure in Wasser einfließen lässt, so kommt es zu einer beträchtlichen Wärmeentwicklung. Schwefelsäure hat eine große Affinität zu Wasser und bildet damit eine Reihe von Hydraten:

$$H_2SO_4 \cdot H_2O = H_3O^+HSO_4^-$$
$$H_2SO_4 \cdot 2\,H_2O = (H_3O^+)_2SO_4^{2-}$$
$$H_2SO_4 \cdot 4\,H_2O = (H_5O_2^+)_2SO_4^{2-}$$

Schwefelsäure ist hygroskopisch, d. h. wasseranziehend, und kann deshalb als Trocknungsmittel eingesetzt werden. Gase, die nicht mit H_2SO_4 reagieren, werden getrocknet, wenn sie durch Schwefelsäure hindurchgeleitet werden. Die wasserentziehende Wirkung kommt auch in der Reaktion mit Kohlenhydraten zum Ausdruck, die zu deren Verkohlung führt.

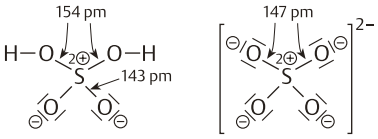
$$C_{12}H_{22}O_{11}(s) \xrightarrow{H_2SO_4} 12\,C(s) + 11\,H_2O$$
Rohrzucker

In wässriger Lösung dissoziiert Schwefelsäure in zwei Schritten. Bezüglich der ersten Dissoziationsstufe ist Schwefelsäure ein starker Elektrolyt. In der zweiten Stufe verläuft die Dissoziation unvollständig. Zwei Reihen von Salzen leiten sich von der Säure ab: normale Salze mit dem Sulfat-Anion SO_4^{2-} und saure Salze mit dem Hydrogensulfat-Anion HSO_4^-. Die meisten Sulfate sind wasserlöslich. Ausnahmen sind Bariumsulfat ($BaSO_4$), Strontiumsulfat ($SrSO_4$), Blei(II)-sulfat ($PbSO_4$) und Quecksilber(I)-sulfat (Hg_2SO_4), die schwerlöslich

$$H_2SO_4 \rightarrow H^+(aq) + HSO_4^-(aq)$$
$$HSO_4^-(aq) \rightleftarrows H^+(aq) + SO_4^{2-}(aq)$$

sind; Calciumsulfat ($CaSO_4$) und Silbersulfat (Ag_2SO_4) sind nur wenig löslich. Die Fällung von weißem $BaSO_4$ dient als Nachweisreaktion für das Sulfat-Ion.

Im Schwefelsäure-Molekül sind zwei SO-Bindungen kürzer als die anderen beiden (143 bzw. 154 pm). Dies kann durch die hohe Polarität der kurzen Bindungen erklärt werden (vgl. Abschnitt 9.7, S. 144). Im tetraedrisch gebauten Sulfat-Ion sind alle vier Bindungen gleich, wobei die Bindungslänge von 147 pm zwischen den beiden Werten des H_2SO_4-Moleküls liegt. Im $HOSO_3^-$-Ion sind drei Bindungen 147 pm lang, eine ist 156 pm lang.



Wegen ihres relativ hohen Siedepunktes kann man mit Schwefelsäure flüchtigere Säuren aus ihren Salzen freisetzen. Die Herstellung von HF und HCl aus CaF_2 bzw. NaCl sind Beispiele (S. 375).

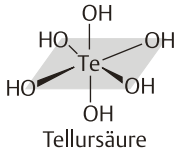
Verdünnte Schwefelsäure ist bei Raumtemperatur nur ein schwaches Oxidationsmittel (vgl. das relativ niedrige Normalpotenzial, Tab. 26.5). Heiße, konzentrierte Schwefelsäure wirkt stärker oxidierend; die oxidierende Wirkung auf Bromide und Iodide wurde bereits im Abschnitt 24.3 (S. 375) vermerkt. Auch Nichtmetalle wie Kohlenstoff werden von heißer, konzentrierter Schwefelsäure oxidiert. Unedle Metalle werden von verdünnter Schwefelsäure, wie von anderen Säuren auch, unter Reduktion von H^+ und Wasserstoff-Entwicklung oxidiert. Konzentrierte Schwefelsäure greift auch edlere Metalle wie Kupfer und Silber an (nicht Gold und Platin), wobei kein Wasserstoff gebildet wird, sondern H_2SO_4 zu SO_2 reduziert wird.

$$C(s) + 2\,H_2SO_4(l) \rightarrow CO_2(g) + 2\,SO_2(g) + 2\,H_2O(g)$$

$$Cu(s) + 2\,H_2SO_4(l) \rightarrow CuSO_4(s) + SO_2(g) + 2\,H_2O(g)$$

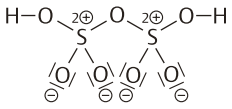
Selensäure, H_2SeO_4, wird durch Oxidation von Seleniger Säure erhalten; dazu ist ein starkes Oxidationsmittel wie Chlor oder Chlorsäure notwendig. Selenate entstehen bei der Oxidation von Seleniten. Selentrioxid, das Anhydrid der Selensäure, ist nicht besonders stabil und zersetzt sich oberhalb von 185 °C zu SeO_2 und O_2; es ist eine sehr hygroskopische, stark oxidierende Substanz, die durch Einwirkung von SO_3 auf Kaliumselenat (K_2SeO_4) herstellbar ist. Die Selensäure ist der Schwefelsäure sehr ähnlich. Sie hat einen Schmelzpunkt von 60 °C und ist sehr hygroskopisch. In wässriger Lösung wirkt sie bezüglich ihrer ersten Dissoziationsstufe als starke Säure. In ihrem Oxidationsvermögen übertrifft sie die Schwefelsäure (vgl. Tab. 26.5). Hydrogenselenate und Selenate entsprechen den Sulfaten; das Selenat-Ion ist tetraedrisch.

Tellursäure wird durch die Einwirkung starker Oxidationsmittel auf elementares Tellur erhalten. Anders als H_2SO_4 und H_2SeO_4 hat sie die Zusammensetzung H_6TeO_6. Eine Verbindung der Zusammensetzung H_2TeO_4 ist bislang unbekannt, aber Salze mit entsprechender Formel existieren. Das Tellur-Atom ist, ähnlich wie das Iod-Atom, relativ groß, so dass sechs Sauerstoff-Atome daran gebunden werden können. Die Aufweitung der Koordinationszahl von vier auf sechs beim Tellurat-Ion tritt in analoger Weise beim Periodat-Ion auf (Abschnitt 24.6.4, S. 382). Tellursäure verhält sich anders als Schwefelsäure. Sie ist in wässriger Lösung eine schwache, zweiprotonige Säure. Beim Erhitzen auf 350 °C wird Wasser abgespalten und Tellurtrioxid entsteht; dieses ist wenig löslich in Wasser, reagiert aber mit starken Basen zu Telluraten.



Tellursäure

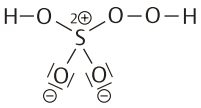
Es gibt einige weitere Säuren des Schwefels, in denen dem Schwefel die Oxidationszahl +VI zukommt. Die **Dischwefelsäure** ($H_2S_2O_7$; auch Pyroschwefelsäure genannt), wurde bereits als Reaktionsprodukt aus SO_3 und H_2SO_4 erwähnt. Das Disulfat-Ion ($S_2O_7^{2-}$) hat die Struktur von zwei SO_4-Tetraedern, die über ein


Dischwefelsäure

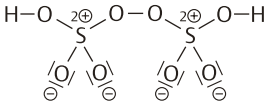
Tab. 26.5 Normalpotenziale für Schwefel-, Selen- und Tellursäure.

$2\,e^- + 4\,H^+ + SO_4^{2-} \rightleftarrows SO_2 + 2\,H_2O$	$E^0 = +0{,}17$ V
$2\,e^- + 4\,H^+ + SeO_4^{2-} \rightleftarrows H_2SeO_3 + H_2O$	$E^0 = +1{,}15$ V
$2\,e^- + 2\,H^+ + H_6TeO_6 \rightleftarrows TeO_2 + 4\,H_2O$	$E^0 = +1{,}02$ V

$2\,KHSO_4(s) \xrightarrow{\Delta} K_2S_2O_7(s) + H_2O(g)$



Peroxomonoschwefelsäure

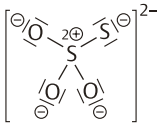


Peroxodischwefelsäure

Anodische Oxidation von H_2SO_4:
$2\,HSO_4^- \rightarrow S_2O_8^{2-} + 2\,H^+ + 2\,e^-$

Hydrolyse von $H_2S_2O_8$
$H_2S_2O_8 + H_2O \rightarrow H_2SO_5 + H_2SO_4$
$H_2SO_5 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + H_2O_2$

$2e^- + S_2O_8^{2-} \rightleftarrows 2\,SO_4^{2-} \qquad E^0 = +2{,}01\,V$



Thiosulfat-Ion

Thiosulfat-Synthese:
$SO_3^{2-}(aq) + \frac{1}{8}S_8(s) \rightarrow S_2O_3^{2-}(aq)$

Thiosulfat-Zersetzung in saurer Lösung:
$S_2O_3^{2-}(aq) + 2\,H^+(aq) \rightarrow \frac{1}{8}S_8(s) + SO_2(g) + H_2O$

Reaktion mit „radioaktiv markiertem“ Schwefel:
$SO_3^{2-}(aq) + \frac{1}{8}{}^{35}S_8(s) \rightarrow {}^{35}SSO_3^{2-}(aq)$
${}^{35}SSO_3^{2-}(aq) + 2\,H^+(aq) \rightarrow \frac{1}{8}{}^{35}S_8(s) + SO_2(g) + H_2O$

Oxidation des Thiosulfat-Ions:
$2\,S_2O_3^{2-}(aq) + I_2(aq) \rightarrow S_4O_6^{2-}(aq) + 2\,I^-(aq)$

gemeinsames O-Atom verknüpft sind. Dischwefelsäure wirkt stärker oxidierend und stärker dehydratisierend als Schwefelsäure. Disulfate entstehen beim Erhitzen von Hydrogensulfaten auf 150 – 200 °C.

Eine Peroxosäure enthält in ihrem Molekül eine Peroxo-Gruppe —O—O—. Es gibt zwei Peroxosäuren des Schwefels: **Peroxomonoschwefelsäure**, H_2SO_5, und **Peroxodischwefelsäure**, $H_2S_2O_8$. Im Peroxodisulfat-Ion ($S_2O_8^{2-}$) sind zwei SO_4-Tetraeder über eine O—O-Bindung miteinander verknüpft.

Peroxodischwefelsäure wird durch Elektrolyse von konzentrierten Lösungen von Schwefelsäure (50 bis 70%) bei 5 bis 10 °C und hoher Stromdichte hergestellt. An der Anode werden die Hydrogensulfat-Ionen zu Peroxodisulfat-Ionen oxidiert.

Während das Peroxodisulfat-Ion in wässriger Lösung recht beständig ist, wird die Säure schnell hydrolisiert. Dabei entsteht Peroxomonoschwefelsäure; diese unterliegt in langsamer Reaktion einer weiteren Hydrolysereaktion unter Bildung von Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid.

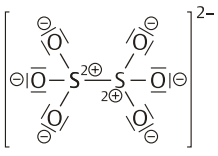
Sowohl H_2SO_5 wie auch $H_2S_2O_8$ lassen sich als kristalline Substanzen mit niedrigen Schmelzpunkten isolieren. Die Peroxodischwefelsäure ist in der ersten Dissoziationsstufe eine starke Säure. Das $S_2O_8^{2-}$-Ion gehört zu den stärksten bekannten Oxidationsmitteln; die Oxidationsreaktionen verlaufen allerdings langsam, werden aber meist durch Ag^+-Ionen katalysiert.

Zu einer weiteren Art S-haltiger Anionen gehört das **Thiosulfat-Ion**, $S_2O_3^{2-}$. Es kann als ein Sulfat-Ion angesehen werden, in dem ein Sauerstoff-Atom durch ein Schwefel-Atom ersetzt ist. Das Präfix *Thio-* wird häufig verwendet, um Spezies zu bezeichnen, die man sich durch Ersatz eines O-Atoms gegen ein S-Atom entstanden denken kann (weiteres Beispiel: NCO^- Cyanat-Ion, NCS^- Thiocyanat-Ion). Thiosulfate können in wässriger Lösung aus Sulfiten durch Reaktion mit Schwefel hergestellt werden. Die zugehörige Säure ist wenig stabil. Beim Ansäuern einer Thiosulfat-Lösung tritt Zersetzung zu Schwefel und Schwefeldioxid ein.

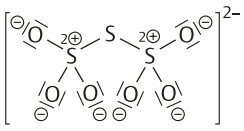
Die beiden Schwefel-Atome im Thiosulfat-Ion sind nicht äquivalent. Man kann dies zeigen, wenn bei der Synthese des Thiosulfats radioaktiver Schwefel (^{35}S) eingesetzt wird. Wenn das so erhaltene Thiosulfat mit Säure zersetzt wird, findet sich die gesamte Radioaktivität im ausgeschiedenen Schwefel. Dementsprechend wird dem zentralen Schwefel-Atom die Oxidationszahl +VI und dem koordinierten Schwefel-Atom die Oxidationszahl –II zugewiesen.

Natriumthiosulfat ($Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$) findet als „Fixiersalz“ Verwendung beim photographischen Prozess. Es dient dazu, nach dem Entwickeln restliches (lichtempfindliches) AgBr aus dem Film herauszulösen, da sich Ag^+-Ionen mit Thiosulfat-Ionen zu einem sehr stabilen Komplex verbinden.

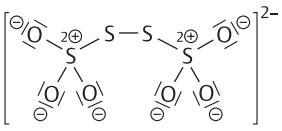
Das Thiosulfat-Ion kann leicht zum Tetrathionat-Ion, $S_4O_6^{2-}$, oxidiert werden. Dieses ist so wie das Peroxodisulfat-Ion aufgebaut, jedoch mit einer Disulfid-Gruppe —S—S— an Stelle der Peroxo-Gruppe (—O—O—). Es gibt weitere Ionen mit dem gleichen Bauprinzip, aber mit unterschiedlicher Zahl von Schwefel-Atomen. Sie haben die allgemeine Formel $[O_3S{-}S_{n-2}{-}SO_3]^{2-}$ und heißen Dithionat (n = 2), Trithionat (n = 3) usw.



Dithionat-Ion



Trithionat-Ion



Tetrathionat-Ion

26.11 Verwendung von Schwefel, Selen und Tellur

Schwefel. Über 80% des produzierten Schwefels werden zur Herstellung von Schwefelsäure eingesetzt. Schwefelsäure ist die Substanz mit den größten Produktionsmengen in der chemischen Industrie. Der Schwefelsäure-Bedarf eines Landes spiegelt sein wirtschaftliches Wohlergehen und seinen Lebensstandard wider.

Schwefelsäure wird für zahlreiche industrielle Prozesse benötigt: zur Herstellung von anderen Chemikalien, Düngemitteln, Pigmenten, Eisen, Stahl und bei der Erdölraffination. Sie dient als Elektrolyt in Bleiakkumulatoren. Schwefelsäure dient auch zum Beizen von Metallen, d. h. zur Entfernung von Oxiden von der Oberfläche.

Elementarer Schwefel wird bei der Vulkanisation von Kautschuk und bei der Herstellung von Farben, Pigmenten, Papier, Fungiziden, Insektiziden und pharmazeutischen Produkten eingesetzt.

Selen dient zur Herstellung von Photozellen, welche einen elektrischen Strom abgeben, dessen Stromstärke proportional zum einfallenden Licht ist. Wegen der photoelektrischen Eigenschaften des grauen Selens kommt es auch in Photokopiergeräten zum Einsatz. Selen wird zur Produktion von Farbgläsern, Pigmenten, Legierungen, Stahl, Oxidationsinhibitoren für Schmieröle und bei der Vulkanisation von Kautschuk verwendet.

Tellur findet vergleichsweise wenig Verwendung. Wie Selen wirkt es bei der Vulkanisation von Kautschuk und wird bei der Herstellung von Glas, Keramik, Legierungen und Emaillepigmenten verwendet. Einige Telluride wie Bi_2Te_3 finden Einsatz als *Thermoelektrika*. Mit einem Wirkungsgrad von ca. 8% können sie Wärme direkt in elektrische Energie umwandeln und sind deshalb Materialien zur Energierückgewinnung aus Abwärme.

Übungsaufgaben

(Lösungen s. S. 652)

Sauerstoff

26.1 Stellen Sie eine Liste auf, wie Sauerstoff in der Natur vorkommt.

26.2 Formulieren Sie die Gleichungen für die Herstellung von Sauerstoff aus:

a. $HgO(s)$
b. $Na_2O_2(s)$
c. $H_2O_2(aq)$
d. $NaNO_3(s)$
e. $KClO_3(s)$
f. H_2O

26.3 Formulieren Sie die Gleichungen für die Reaktionen von O_2 mit:

a. $K(s)$
b. $Na(s)$
c. $Li(s)$
d. $Mg(s)$
e. $Ba(s)$
f. $C(s)$
g. $P_4(s)$
h. $N_2(g)$

26.4 Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen für die vollständigen Verbrennungsprozesse von:

a. $ZnS(s)$
b. $H_5C_2OH(l)$
c. $C_5H_{12}(l)$
d. $C_6H_6(l)$

26.5 Man kennt Verbindungen, die das Dioxygen-Kation O_2^+ enthalten. Zeichnen Sie das Molekülorbital-Diagramm für das O_2^+-Ion. Welche Bindungsordnung hat das Ion? Wie viel ungepaarte Elektronen sind vorhanden?

26.6 Die Reaktionsprodukte bei der Verbrennung eines Kohlenwasserstoffes hängen von der angebotenen Sauerstoffmenge ab. Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen für die Verbrennung von Methan, $CH_4(g)$, bei der

a. $CO(g)$
b. $CO_2(g)$

entsteht.

Selen, Schwefel, Tellur

26.7 Was würde geschehen, wenn beim Frasch-Prozess das eingepumpte Wasser die falsche Temperatur hat, nämlich
a. 100 °C?
b. 250 °C?

26.8 Formulieren Sie die Gleichungen für die Reaktionen von Schwefel mit:
a. $O_2(g)$
b. $S^{2-}(aq)$
c. $SO_3^{2-}(aq)$
d. Fe(s)
e. $F_2(g)$
f. $Cl_2(g)$
g. $HNO_3(l)$

26.9 Formulieren Sie die Gleichungen für die Reaktionen von Wasser mit:
a. $SO_2(g)$
b. $SO_3(g)$
c. $Al_2S_3(s)$
d. $SeO_2(s)$
e. $H_2SO_5(l)$
f. $H_2S_2O_7(l)$

26.10 Zeichnen Sie die Konstitutionsformeln und geben Sie die Gestalt an für:
a. H_2S
b. SO_2
c. SO_3^{2-}
d. HSO_4^-
e. S_3^{2-}
f. $S_4O_6^{2-}$
g. $H_2S_2O_7$
h. SF_4
i. SF_6
j. SOF_2

26.11 Welches ist der Unterschied in der Bedeutung der Präfixe *Per-* und *Peroxo-* bei der Bezeichnung von Säuren?

26.12 Chloroschwefelsäure (Chlorsulfonsäure, $HOSO_2Cl$) ist das Produkt der Reaktion von SO_3 mit HCl. H_2SO_5 und $H_2S_2O_8$ können durch Reaktion von einem Mol H_2O_2 mit einem bzw. zwei Mol Chloroschwefelsäure hergestellt werden. Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen.

27 Die Elemente der 5. Hauptgruppe (Gruppe 15)

Zusammenfassung

Die 5. Hauptgruppe des Periodensystems umfasst die *Nichtmetalle* Stickstoff und Phosphor, die *Halbmetalle* Arsen und Antimon und das *Metall* Bismut. Die Elemente haben unterschiedliche Strukturen. Der *weiße Phosphor* besteht aus P_4-*Molekülen,* der *rote Phosphor* ist *polymer*, der *violette Phosphor* hat eine komplizierte *polymere Struktur* und der *schwarze Phosphor* eine *Schichtenstruktur. Arsen, Antimon* und *Bismut* bilden ebenfalls *Schichtenstrukturen*, wobei zum Bismut hin eine zunehmende Wechselwirkung zwischen den Schichten zu verzeichnen ist.

In der Natur wird Stickstoff über den Stickstoffzyklus ständig der Luft entzogen und wieder zugeführt. *Stickstoff* wird durch *fraktionierte Destillation* von *flüssiger Luft* gewonnen. *Phosphor* wird durch Erhitzen von *Phosphat-Mineralien, Sand* und *Koks* erhalten. *Arsen, Antimon* und *Bismut* sind durch Reduktion der Oxide mit Kohlenstoff zugänglich.

Ionische Nitride mit dem N^{3-}-Ion reagieren leicht mit Wasser unter Bildung von NH_3. *Einlagerungsnitride*, in denen die N-Atome in die Oktaederlücken einer Metallstruktur eingelagert sind, sind chemisch resistent, sehr hart und haben hohe Schmelzpunkte. In Nitriden von Nichtmetallen sind kovalente Bindungen vorhanden. *Phosphide* sind die entsprechenden Verbindungen des Phosphors. *Ammoniak* wird großtechnisch nach dem *Haber-Bosch-Verfahren* hergestellt. Weitere Wasserstoff-Verbindungen des Stickstoffs sind *Hydrazin* (N_2H_4) und *Stickstoffwasserstoffsäure* (HN_3). *Phosphan* (PH_3) entsteht bei der Hydrolyse von Phosphiden.

Von allen Elementen der 5. Hauptgruppe gibt es *Trihalogenide*, von P, As, Sb, Bi die *Pentafluoride* sowie die Pentahalogenide PCl_5, PBr_5 und $SbCl_5$. Die Pentahalogenide sind starke Lewis-Säuren. Phosphoroxidhalogenide haben die allgemeine Formel POX_3 (X = F, Cl, Br). Stickstoff bildet Oxide mit jeder Oxidationszahl für den Stickstoff von +I bis +V. Die wichtigste Oxosäure des Stickstoffs ist *Salpetersäure* (HNO_3). Sie wird nach dem *Ostwald-Verfahren* hergestellt, bei dem NH_3 katalytisch zu NO oxidiert wird. Salpetersäure ist ein starkes Oxidationsmittel. *Salpetrige Säure* (HNO_2), die instabil gegen Disproportionierung ist, entsteht beim Ansäuern einer kalten Lösung eines Nitrits.

Neben SO_2 sind NO und NO_2 unerwünschte Nebenprodukte bei Verbrennungsprozessen; sie wirken bei der photochemischen Entstehung von Ozon in der Atmosphäre mit. Dieses führt dann zusammen mit Kohlenwasserstoffen zur Bildung von *photochemischem Smog.* Dagegen ist Ozon in der Stratosphäre als Filter für die UV-Strahlung der Sonne erwünscht; es wird dort photochemisch unter Mitwirkung von Chlor-Atomen abgebaut.

In den Phosphoroxiden P_4O_6 und P_4O_{10} hat Phosphor die Oxidationszahl +III bzw. +V. Phosphor(III)-oxid und Phosphor(V)-oxid sind die Anhydride der *Phosphorigen Säure* (H_3PO_3) und der *Phosphorsäure* (H_3PO_4). Phosphate sind ebenso wie Ammoniumsalze und Nitrate wichtige Bestandteile von Düngemitteln. In den *Polyphosphorsäuren* sind mehrere P-Atome über O-Atome miteinander verknüpft. *Phosphorige Säure* ist eine zweiprotonige, *Unterphosphorige Säure* (H_3PO_2) eine einprotonige Säure. Arsen, Antimon und Bismut bilden Oxide mit der Oxidationszahl +III und +V der Elemente.

Zur 5. Hauptgruppe (oder Gruppe 15) des Periodensystems gehören die Elemente Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon und Bismut. Sie unterscheiden sich untereinander stärker als die Elemente der 7. oder der 6. Hauptgruppe.

Übersicht

27.1 **Allgemeine Eigenschaften** · *404*
27.2 **Die Elementstrukturen von Phosphor, Arsen, Antimon und Bismut** · *405*
27.3 **Der Stickstoffzyklus** · *406*
27.4 **Vorkommen und Herstellung der Elemente der 5. Hauptgruppe** · *407*
27.5 **Nitride und Phosphide** · *408*
27.6 **Wasserstoff-Verbindungen** · *409*
27.7 **Halogen-Verbindungen** · *411*
27.8 **Oxide und Oxosäuren des Stickstoffs** · *412*
27.9 **Luftverschmutzung** · *415*
27.10 **Oxide und Oxosäuren des Phosphors** · *419*
27.11 **Oxide und Oxosäuren von Arsen, Antimon und Bismut** · *421*
27.12 **Verwendung der Elemente der 5. Hauptgruppe** · *422*

Übungsaufgaben · *423*

Schlüsselworte (s. Glossar)

Schichtenstruktur

Stickstoff-Fixierung

Haber-Bosch-Verfahren
Raschig-Verfahren
Ostwald-Verfahren

Photochemischer Smog

Isomere
Polyphosphorsäuren
Düngemittel

27.1 Allgemeine Eigenschaften

Innerhalb einer Hauptgruppe des Periodensystems nimmt der metallische Charakter der Elemente mit zunehmender Ordnungszahl zu. Diese Tendenz ist bei den Elementen der 5. Hauptgruppe besonders stark ausgeprägt. Die erste Ionisierungsenergie dieser Elemente (Tab. 27.1) entspricht beim Stickstoff den typischen Werten für Nichtmetalle und geht bis zum Bismut auf einen Wert zurück, der für ein Metall charakteristisch ist. Stickstoff und Phosphor werden als Nichtmetalle angesehen, Arsen und Antimon werden als Halbmetalle bezeichnet und Bismut als Metall.

Den Elementen fehlen drei Elektronen, um die Edelgaskonfiguration zu erreichen. Man kann deshalb die Bildung von dreifach negativ geladenen Ionen erwarten. Stickstoff bildet nur mit wenigen, stark reduzierend wirkenden Metallen Ionenverbindungen, die das Nitrid-Ion N^{3-} enthalten. Phosphor bildet weniger bereitwillig das Phosphid-Ion P^{3-}. Die übrigen Elemente zeigen keine besondere Neigung, vergleichbare Ionen zu bilden, obwohl eine Vielzahl von Arseniden, Antimoniden und Bismutiden bekannt ist; diese Verbindungen haben jedoch metallische Eigenschaften, oder sie sind Halbleiter mit erheblichen kovalenten Bindungsanteilen.

Die Abgabe von Elektronen unter Bildung von Kationen, die für Metalle charakteristisch ist, wird bei den schwereren Elementen dieser Gruppe beobachtet. Wegen zu hoher Ionisierungsenergien können jedoch nicht alle fünf Valenzelektronen abgegeben werden. Dementsprechend gibt es keine Ionen mit der Ladung 5+; die Oxidationszahl +V wird nur mit kovalenten Bindungen erreicht. Auch in den Verbindungen, in denen die Elemente in der Oxidationszahl +III auftreten, liegen in der Regel kovalente Bindungen vor. Antimon und Bismut können jedoch durch Abgabe ihrer *p*-Elektronen die Ionen Sb^{3+} und Bi^{3+} bilden, die in der Valenzschale die Elektronenkonfiguration s^2 haben. Die Verbindungen $Sb_2(SO_4)_3$, BiF_3 und $Bi(ClO_4)_3 \cdot 5\,H_2O$ werden als Ionenverbindungen angesehen. Die Ionen Sb^{3+} und Bi^{3+} reagieren mit Wasser und bilden Antimonyl- bzw. Bismutyl-Ionen SbO^+ und BiO^+ sowie hydratisierte Formen dieser Ionen, z. B. $Bi(OH)_2^+$. Stickstoff, Phosphor und Arsen bilden keine einfachen Kationen.

$$Bi^{3+}(aq) + H_2O \rightleftarrows BiO^+(aq) + 2\,H^+(aq)$$

Tab. 27.1 Einige Eigenschaften der Elemente der 5. Hauptgruppe.

	Stickstoff	Phosphor	Arsen	Antimon	Bismut
Farbe	farblos	weiß; rot; schwarz	metallisch grau; gelb	metallisch grau	metallisch rötlich
Molekülformel	N_2	P_4 (weiß) P_n (rot, schwarz)	As_n (metall.) As_4 (gelb)	Sb_n	Bi_n
Schmelzpunkt /°C	–210	44 (weiß)	814 (36 bar)	630,6	271
Siedepunkt /°C	–196	280	616 (Subl.)	1587	1564
Kovalenzradius /pm	74	110	121	141	152
Ionenradius /pm	146 (N^{3-})	185 (P^{3-})		76 (Sb^{3+})	103 (Bi^{3+})
Erste Ionisierungsenergie /(kJ mol^{-1})	1402	1012	944	830	703
Elektronegativität	3,0	2,2	2,2	2,1	2,0

Der saure Charakter der Oxide der Elemente der 5. Hauptgruppe nimmt in dem Maße ab, wie der metallische Charakter des Elements zunimmt. Von den Oxiden mit der Oxidationszahl +III des Elements sind N_2O_3, P_4O_6 und As_4O_6 saure Oxide; sie lösen sich in Wasser unter Bildung von Säuren, und mit Basen bilden sie Salze dieser Säuren. Sb_2O_3 verhält sich amphoter; es löst sich sowohl in Salzsäure wie in Natronlauge. Das entsprechende Bismutoxid verhält sich ausgesprochen basisch; Bi_2O_3 reagiert nicht mit Basen, aber in Säuren löst es sich unter Bildung von Bismut-Salzen.

Alle Oxide mit der Oxidationszahl +V des Elements sind sauer, der Säurecharakter nimmt aber vom N_2O_5 zum Bi_2O_5 ab. Die Stabilität von Verbindungen mit der Oxidationszahl +V nimmt mit der Ordnungszahl ab. Bi_2O_5 ist eine instabile Substanz, die bisher nicht in reinem Zustand erhalten werden konnte und die beim Erwärmen Sauerstoff abspaltet.

Generell unterscheiden sich die Eigenschaften des ersten Elements in einer Gruppe des Periodensystems deutlich von denen der übrigen Elemente der Gruppe. Dieser Unterschied ist in der 5. Hauptgruppe besonders augenfällig; Stickstoff fällt in vieler Hinsicht aus dem Rahmen, verglichen zu den anderen Elementen der Gruppe.

Elementarer Stickstoff ist auffällig reaktionsträge, was mit der hohen Bindungsenergie im N_2-Molekül zusammenhängt. Nach dem Orbitalmodell werden die beiden N-Atome durch eine σ- und zwei π-Bindungen zusammengehalten, die Bindungsordnung beträgt 3. Zur Spaltung des N_2-Moleküls muss der hohe Energiebetrag von 941 kJ/mol aufgebracht werden.

|N≡N|

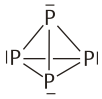
Stickstoff-Atome gehen maximal vier kovalente Bindungen ein, wie zum Beispiel beim Ammonium-Ion, NH_4^+. Phosphor-, Arsen-, Antimon- und Bismut-Atome verbinden sich mit bis zu sechs anderen Atomen, zum Beispiel in PF_5, PCl_6^-, AsF_6^-, $SbCl_5$, BiF_6^-.

Die Oxidationsstufen –III, +III und +V kommen bei Verbindungen von allen Elementen dieser Gruppe am häufigsten vor. Die Bedeutung der Oxidationszahlen –III und +V nimmt vom Stickstoff zum Bismut ab. Vom Stickstoff kennt man Verbindungen mit jeder Oxidationszahl von –III bis +V. Stickstoff-Atome gehen leicht Mehrfachbindungen ein (z. B. im Cyanid-Ion, $|C{\equiv}N|^-$). Beim Phosphor ist die Tendenz zur Bildung von Mehrfachbindungen wesentlich geringer. Bei Arsen, Antimon und Bismut spielen Mehrfachbindungen kaum eine Rolle.

27.2 Die Elementstrukturen von Phosphor, Arsen, Antimon und Bismut

Phosphor, Arsen und Antimon treten in mehreren Modifikationen auf.

Weißer Phosphor ist ein wachsartiger Festkörper, der bei der Kondensation von Phosphor-Dampf entsteht. Er besteht aus P_4-Molekülen mit tetraedrischer Struktur; jedes Atom hat ein nichtbindendes Elektronenpaar und kommt zu einem Elektronenoktett durch Ausbildung von je drei kovalenten Bindungen.



Struktur des P_4-Moleküls im weißen Phosphor

Weißer Phosphor ist in einigen unpolaren Lösungsmitteln löslich, z. B. in Benzol oder Kohlenstoffdisulfid. In der Lösung liegen P_4-Moleküle vor. Die gleichen P_4-Moleküle treten auch im Dampf auf. Bei Temperaturen über 800 °C zerfallen die Moleküle teilweise zu P_2-Molekülen, die den gleichen Aufbau wie Stickstoff-Moleküle haben, |P≡P|.

Weißer Phosphor ist die reaktionsfähigste Modifikation des Elements. Er ist sehr giftig. In fein verteilter Form oder bei gelindem Erwärmen entzündet er sich; um eine spontane Entzündung zu verhindern, wird er unter Wasser aufbewahrt.

Roter Phosphor (dunkelviolett-rot aussehend) entsteht, wenn weißer Phosphor unter Luftausschluss auf etwa 250 °C erhitzt wird. Dabei brechen Bindungen der P_4-Moleküle auf und neue Bindungen werden geknüpft, wobei ein

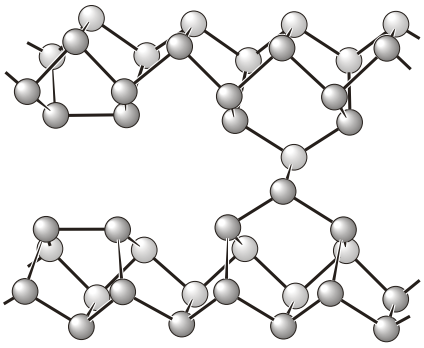


Abb. 27.1 Ausschnitt aus der Struktur des faserigen roten Phosphors. Im Hittorfschen Phosphor sind gleichartige Stränge nicht paarweise parallel, sondern quer zueinander verknüpft

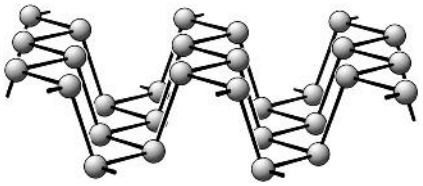


Abb. 27.2 Ausschnitt aus einer Schicht des schwarzen Phosphors.

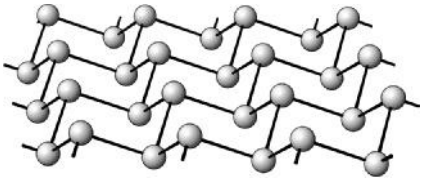


Abb. 27.3 Ausschnitt aus einer Schicht des grauen Arsens.

unregelmäßiges Netzwerk von Atomen entsteht. Roter Phosphor ist somit polymer und amorph. Er ist unlöslich in allen gängigen Lösungsmitteln und wesentlich weniger reaktionsfähig als weißer Phosphor.

Wenn roter Phosphor längere Zeit (mehrere Wochen) auf über 550 °C gehalten wird, so ordnen sich seine Atome allmählich zu einem Kristallverband. Es entstehen der **faserige rote** und der **violette** (Hittorfsche) **Phosphor**, die aus miteinander verknüpften, polymeren Strängen bestehen (Abb. 27.1). Jedes Phosphor-Atom ist darin an drei andere Phosphor-Atome kovalent gebunden.

Schwarzer Phosphor ist weniger leicht zugänglich, obwohl es die bei Normalbedingungen stabilste Modifikation ist. Er entsteht aus weißem Phosphor unter hohem Druck oder aus rotem Phosphor im Beisein von Zinntetraiodid (SnI_4) bei 600 °C. Im schwarzen Phosphor sind die Atome zu gewellten Schichten verbunden (Abb. 27.2), die parallel übereinander gestapelt sind. Die Abstände zwischen benachbarten Phosphor-Atomen aus verschiedenen Schichten sind erheblich größer als diejenigen zwischen Atomen innerhalb der Schicht. Innerhalb der Schicht sind die Atome durch kovalente Bindungen miteinander verbunden, während der Zusammenhalt zwischen den Schichten nur durch relativ schwache London-Kräfte bewirkt wird. Dementsprechend hat schwarzer Phosphor eine schuppige Konsistenz. Der schwarze Phosphor ist unlöslich und die am wenigsten reaktive Modifikation des Elements.

Arsen. Vom Arsen kann man durch Abschrecken von Arsen-Dampf mit flüssigem Stickstoff eine gelbe Modifikation erhalten, die wie der weiße Phosphor aus As_4-Molekülen besteht. Es handelt sich um eine instabile Modifikation, die sich schnell in das stabile, graue Arsen umwandelt. **Graues Arsen** hat eine Schichtenstruktur, wobei der Aufbau der Schicht anders als im schwarzen Phosphor ist (Abb. 27.3). Das erst 2009 entdeckte schwarze Arsen hat die gleiche Struktur wie schwarzer Phosphor.

Antimon und Bismut. Die gleichen Schichten wie in Abb. 27.3 findet man auch in den Strukturen von Antimon und Bismut. Die kürzesten Abstände zwischen Atomen in einer Schicht und zwischen Atomen verschiedener Schichten werden vom Arsen zum Bismut immer ähnlicher; ein Bismut-Atom ist von sechs nächsten Atomen umgeben, drei innerhalb der Schicht, und drei aus der nächsten Schicht, die nur 15 % weiter entfernt sind. Die Bindungsverhältnisse kann man als Zwischenzustand zwischen kovalenter und metallischer Bindung ansehen. Graues Arsen, Antimon und Bismut sind spröde, haben metallischen Glanz und leiten den elektrischen Strom.

Von allen vier Elementen gibt es weitere Modifikationen, die nur unter Hochdruck stabil sind. Einige haben sehr ungewöhnliche Strukturen.

27.3 Der Stickstoffzyklus

Stickstoff wird ständig durch mehrere natürliche und künstliche Vorgänge der Luft entnommen und ihr wieder zugeführt. Die Gesamtheit dieser Vorgänge machen den Stickstoffzyklus aus.

Stickstoff ist Bestandteil aller tierischen und pflanzlichen Eiweißstoffe. Da der elementare Stickstoff ziemlich reaktionsträge ist, können lebende Zellen ihn nicht direkt assimilieren und zur Synthese von Eiweißstoffen verwerten. Der Luftstickstoff kann jedoch durch verschiedene Prozesse der *Stickstoff-Fixierung* in Verbindungen umgewandelt werden, die von Pflanzen aufgenommen werden können.

Bei Gewittern kommt es in Blitzentladungen zur Reaktion von Luftstickstoff mit Luftsauerstoff unter Bildung von Stickstoffmonoxid. Dieses reagiert mit weiterem Sauerstoff zu Stickstoffdioxid, das mit Wasser Salpetersäure bildet. Die Salpetersäure gelangt mit dem Regenwasser in das Erdreich, wo sie nach Neutralisation, zum Beispiel mit Kalk ($CaCO_3$), in Nitrate überführt wird. Diese können von Pflanzen aufgenommen werden.

$$N_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,NO(g)$$
$$2\,NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,NO_2(g)$$
$$3\,NO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow 2\,HNO_3(l) + NO(g)$$

Manche Bodenbakterien sowie die „Stickstoffbakterien“, die in den Wurzelknollen von Leguminosen leben (z. B. Erbsen, Bohnen, Klee), können Luftstickstoff zu Verbindungen umsetzen, die von Pflanzen genutzt werden.

Zur Erhöhung des verwertbaren Stickstoffs im Boden dienen Düngemittel. Stickstoffhaltige Düngemittel werden aus Ammoniak hergestellt, der seinerseits durch einen technischen Prozess aus Stickstoff und Wasserstoff hergestellt wird (Haber-Bosch-Synthese, S. 409). Pflanzen nehmen die wasserlöslichen Stickstoff-Verbindungen (Ammoniumsalze, Nitrate) aus dem Boden auf und verwenden sie zur Synthese von pflanzlichen Eiweißstoffen. Tiere nehmen das pflanzliche Eiweiß mit der Nahrung auf und wandeln es in tierische Eiweißstoffe um.

Eiweißstoffe werden im tierischen Organismus auch abgebaut, der Stickstoff wird dann in Form von Harnstoff, $OC(NH_2)_2$, ausgeschieden. Dieser kann als Düngemittel genutzt werden. Bei der Verwesung von toten Pflanzen und Tierkörpern entsteht unter anderem Stickstoff, der in die Luft zurückkehrt.

27.4 Vorkommen und Herstellung der Elemente der 5. Hauptgruppe

Tab. 27.2 gibt eine Übersicht über die wichtigsten Vorkommen der Elemente der 5. Hauptgruppe in der Natur. Stickstoff wird bei der fraktionierten Destillation von flüssiger Luft erhalten (s. Abschnitt 10.10, S. 165 und 26.2, S. 389). Er kommt in flüssiger Form (zu Kühlzwecken) oder als komprimiertes Gas in grün angestrichenen Stahlflaschen mit schwarzer Schulter in den Handel. Für den Laboratoriumsbedarf kann Stickstoff durch Erwärmen einer gesättigten wässrigen Lösung von Ammoniumchlorid (NH_4Cl) und Natriumnitrit ($NaNO_2$) hergestellt werden. Sehr reiner Stickstoff entsteht bei der thermischen Zersetzung von Natriumazid (NaN_3) oder Bariumazid ($Ba(N_3)_2$). Die großen Stickstoff-Mengen, die bei der Synthese von Ammoniak zum Einsatz kommen, werden aus der Luft gewonnen, indem der Luftsauerstoff auf chemischem Wege entfernt wird (s. S. 409).

$$NH_4^+(aq) + NO_2^-(aq) \rightarrow N_2(g) + 2\,H_2O$$

$$2\,NaN_3(s) \xrightarrow{\Delta} 2\,Na(l) + 3\,N_2(g)$$

$$Ba(N_3)_2(s) \xrightarrow{\Delta} Ba(s) + 3\,N_2(g)$$

Phosphor wird technisch aus Phosphat-Mineralien hergestellt. Diese werden in einem elektrisch beheizten Ofen mit Sand (SiO_2) und Koks bei etwa 1500 °C umgesetzt. Bei der stark endothermen Reaktion entsteht Calciumsilicat, das in flüssiger Form als Schlacke am Boden des Ofens abgezogen wird. Die gasförmigen Produkte P_4 und CO werden durch Wasser geleitet, wo sich der Phosphor als weißer Feststoff abscheidet.

$$2\,Ca_3(PO_4)_2(s) + 6\,SiO_2(s) + 10\,C(s) \rightarrow 6\,CaSiO_3(l) + 10\,CO(g) + P_4(g)$$

Arsen, Antimon und Bismut werden durch Reduktion ihrer Oxide mit Kohlenstoff (Koks oder Holzkohle) bei höheren Temperaturen erhalten. Die Oxide

Reduktion:

$$Bi_2O_3(s) + 3\,C(s) \rightarrow 2\,Bi(s) + 3\,CO(g)$$

Tab. 27.2 Vorkommen der Elemente der 5. Hauptgruppe.

	Anteil in der Erdkruste (cg/g)	Vorkommen
Stickstoff	0,0046 (0,03 bei Einschluss der Atmosphäre)	N_2 (Luft); $NaNO_3$ (Chile-Salpeter); Eiweißstoffe der Tier- und Pflanzenwelt
Phosphor	0,12	$Ca_3(PO_4)_2$ (Phosphorit); $Ca_5(PO_4)_3(OH, F, Cl)$ (Apatit)
Arsen	$5 \cdot 10^{-4}$	FeAsS (Arsenopyrit, Arsenkies); As_4S_4 (Realgar); As_2S_3 (Auripigment); As_4O_6 (Arsenolith); elementares As („Scherbenkobalt“); in Erzen von Sn, Pb, Co, Ni, Cu, Ag, Au, Zn
Antimon	$5 \cdot 10^{-5}$	Sb_2S_3 (Grauspießglanz); Sb_4O_6 (Senarmontit); in Erzen von Pb, Cu, Ag, Hg
Bismut	$1 \cdot 10^{-5}$	Bi_2S_3 (Bismutglanz); Bi_2O_3 (Bismutocker); in Erzen von Sn, Pb, Co, Ni, Cu, Ag, Au

Sulfid-Rösten:
$2\,Sb_2S_3(s) + 9\,O_2(g) \rightarrow Sb_4O_6(g) + 6\,SO_2(g)$

$FeAsS(s) \xrightarrow{\Delta} FeS(s) + As(g)$

fallen im Flugstaub bei der Aufarbeitung von bestimmten Metallerzen, vor allem Blei- und Kupfererzen, an. Außerdem werden die Oxide durch Rösten der sulfidischen Erze wie z. B. As_2S_3 und Sb_2S_3 an Luft erhalten. Arsen wird auch durch direktes Erhitzen von Arsenopyrit (FeAsS) unter Luftausschluss gewonnen. Arsen, Antimon und Bismut kommen in der Natur gelegentlich elementar („gediegen") vor, aber nur im Falle des Bismuts sind solche Erze abbauwürdig.

27.5 Nitride und Phosphide

Bei höheren Temperaturen reagiert Stickstoff mit einer Reihe von Metallen. Mit Lithium entsteht Lithiumnitrid Li_3N, mit Mg, Ca, Sr, Ba, Zn und Cd entstehen Nitride M_3N_2 (M = Metall). Diese **ionischen Nitride** enthalten das Nitrid-Ion N^{3-}. Mit Wasser reagieren sie unter Bildung von Ammoniak.

$3\,Ca(s) + N_2(g) \rightarrow Ca_3N_2(s)$

$Ca_3N_2(s) + 6\,H_2O \rightarrow 3\,Ca^{2+}(aq) + 6\,OH^-(aq) + 2\,NH_3(g)$

Max-Planck-Gesellschaft

Fritz Haber
* 1868 Breslau
† 1934 Basel

Gesellschaft Deutscher Chemiker

Carl Bosch
* 1874 Köln
† 1940 Heidelberg

$Ca_3P_2(s) + 6\,H_2O \rightarrow 3\,Ca^{2+}(aq) + 6\,OH^-(aq) + 2\,PH_3(g)$

Einlagerungsnitride bilden sich bei hohen Temperaturen aus Stickstoff oder Ammoniak mit pulverförmigen Übergangsmetallen. Bei den Einlagerungsnitriden bilden die Metall-Atome eine dichteste Kugelpackung, in deren Oktaederlücken die Stickstoff-Atome eingelagert sind. Häufig ist nur ein Teil der Lücken besetzt, so dass keine exakte Zusammensetzung eingehalten wird; idealisierte Zusammensetzungen sind MN und M_2N. Einlagerungsnitride haben metallische Eigenschaften; sie leiten den elektrischen Strom, sind sehr hart, haben extrem hohe Schmelzpunkte und sind chemisch außerordentlich reaktionsträge.

Zu den **Nitriden mit kovalenten Bindungen** gehören die Verbindungen

S_4N_4 P_3N_5 Si_3N_4 Sn_3N_4 BN AlN

Manche dieser Verbindungen bestehen aus Molekülen, zum Beispiel S_4N_4. Andere bilden Raumnetzstrukturen. Bornitrid entsteht aus den Elementen bei hoher Temperatur. Die Zahl der Valenzelektronen von einem Bor- und einem Stickstoff-Atom (3 bzw. 5) ist genauso groß wie die von zwei Kohlenstoff-Atomen. Die Verbindung BN ist deshalb isoelektronisch zum Kohlenstoff. Tatsächlich tritt Bornitrid in zwei Modifikationen auf, deren Strukturen den Strukturen der Kohlenstoff-Modifikationen Graphit und Diamant entsprechen; die diamantartige Modifikation ist dem Diamant sehr ähnlich und annähernd so hart wie dieser (Verwendung als Schleifmittel). Man spricht von *3,5-Verbindungen* bei Verbindungen, die wie BN, aus einem Element der dritten und einem Element der 5. Hauptgruppe bestehen und solche Eigenschaften haben, die dem dazwischen stehenden Element der 4. Hauptgruppe entsprechen.

Zahlreiche Metalle reagieren mit Phosphor unter Bildung von **Phosphiden**. Mit Alkali- und Erdalkalimetallen entstehen zum Beispiel Phosphide der Zusammensetzung

Li_3P Na_3P K_3P
M_3P_2 (M = Be, Mg, Ca, Sr, Ba)

in denen das P^{3-}-Ion vorkommt. Es gibt aber noch eine große Zahl weiterer Phosphide mit zum Teil komplizierten Strukturen, in denen die Phosphor-Atome teilweise kovalent miteinander verbunden sind (ähnlich wie bei den Polysulfiden, vgl. S. 396). Phosphide der Alkali- und Erdalkalimetalle reagieren mit Wasser, wobei Phosphan (PH_3) entsteht.

Die Phosphide der Elemente der 3. Hauptgruppe (z. B. BP, AlP, GaP) bilden Raumnetzstrukturen mit kovalenten Bindungen, ähnlich wie beim Silicium; wie Silicium sind sie Halbleiter.

Metalle reagieren auch mit Arsen, Antimon und, in geringerem Maße, mit Bismut; dabei entstehen Arsenide, Antimonide und Bismutide. Galliumarsenid (GaAs) ist eine 3,5-Verbindung mit Ähnlichkeiten zum Germanium; es ist ein Halbleiter mit einigen technisch interessanten Eigenschaften und wird u. a. zur Herstellung von Solarzellen verwendet. Es steht allerdings im Verdacht, krebserzeugend zu wirken.

27.6 Wasserstoff-Verbindungen

Ammoniak (NH_3) ist eine Verbindung, die technisch in großem Maßstab hergestellt wird. Die Synthese erfolgt nach dem **Haber-Bosch-Verfahren** durch direkte Vereinigung der Elemente. Die Reaktion wird bei hohem Druck (10 bis 100 MPa) bei 400 bis 550 °C in Anwesenheit eines Katalysators durchgeführt. Als Katalysator dient fein verteiltes Eisen mit Zusätzen kleiner Mengen von K_2O und Al_2O_3.

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftarrows 2\,NH_3(g)$$

Die Ausgangsstoffe H_2 und N_2 werden durch technisch aufwendige Prozesse unmittelbar vor der Ammoniak-Synthese gewonnen. Bei einer inzwischen veralteten Synthesemethode wird *Wassergas* (H_2 + CO) und *Generatorgas* ($2\,N_2$ + CO) verwendet (vgl. Abschnitt 23.2, S. 365); beide Gase werden abwechselnd im gleichen Reaktionsbehälter hergestellt. Beim Durchleiten von Luft durch Koks verbrennt dieser zu CO und heizt sich auf, Generatorgas entsteht; dann wird Wasserdampf durchgeleitet und in endothermer Reaktion entsteht Wassergas, der Koks kühlt sich ab. Das CO der Gase wird durch *Konvertierung* mit Wasserdampf zu H_2 und CO_2 umgesetzt, das CO_2 wird dann herausgelöst (vgl. Abschnitt 23.2).

Generatorgas:

$$\underbrace{4\,N_2(g) + O_2(g)}_{\text{Luft}} + 2\,C(s) \rightarrow 4\,N_2(g) + 2\,CO(g)$$

Wassergas:

$$H_2O(g) + C(s) \rightarrow H_2(g) + CO(g)$$

Bei einer zweiten Synthesemethode wird das *Steam-Reforming* angewandt, um den Wasserstoff aus Methan (CH_4) und Wasserdampf zu erhalten (Abschnitt 23.2, S. 365). Das Gasgemisch aus dieser Reaktion enthält neben H_2 und CO noch etwa 9% CH_4. In einem „Sekundär-Reformer" wird dieses Methan bei hoher Temperatur an einem Nickel-Katalysator mit eingespeister Luft umgesetzt. Dabei gelangt die für die Ammoniak-Synthese notwendige Menge Stickstoff in das Gasgemisch. Auch in diesem Fall wird das CO durch Konvertierung in CO_2 überführt.

„Primäres Steam-Reforming":

$$CH_4(g) + H_2O(g) \xrightarrow[900\,^\circ C]{(Ni)} CO(g) + 3\,H_2(g)$$

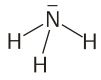
„Sekundär-Reforming":

$$2\,CH_4(g) + 4\,N_2(g) + O_2(g) \xrightarrow[1100\,^\circ C]{Ni} 2\,CO + 4\,H_2 + 4\,N_2$$

Im Laboratorium stellt man Ammoniak durch Hydrolyse eines Nitrids oder aus einem Ammoniumsalz durch Zusatz von Natronlauge oder einer anderen starken Base her.

$$NH_4^+(aq) + OH^-(aq) \rightarrow NH_3(g) + H_2O$$

Ammoniak ist ein farbloses Gas mit einem stechenden, charakteristischen Geruch, das bei Konzentrationen von mehr als 0,1 mL/L in der Atemluft die Schleimhäute angreift. Beim Abkühlen auf –33,4 °C kondensiert es zu einer farblosen Flüssigkeit von wasserähnlicher Kosistenz, die ein gutes Lösungsmittel ist (vgl. Abschnitt 18.6, S. 287). Ammoniak besteht aus trigonal-pyramidalen Molekülen, die im flüssigen und festen Zustand über Wasserstoff-Brücken assoziiert sind.

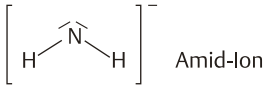


In Wasser ist Ammoniak sehr gut löslich; bei 20 °C und Normdruck lösen sich etwa 700 L NH_3-Gas in 1 L Wasser. Die Lösung ist schwach basisch. Sowohl in Lösung wie auch als Gas reagiert Ammoniak mit Säuren, wobei Ammonium-Salze entstehen. Beim trockenen Erhitzen von Ammonium-Salzen verflüchtigen sie sich durch Zerfall zu Ammoniak und Säure.

$$NH_3(aq) + H_2O \rightleftarrows NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$
$$NH_3(g) + HCl(g) \rightarrow NH_4Cl(s)$$

Mit Alkalimetallen reagiert Ammoniak in Anwesenheit eines Katalysators oder bei erhöhter Temperatur unter Wasserstoff-Entwicklung. Dabei entstehen Amide, zum Beispiel Natriumamid ($NaNH_2$), die das Amid-Ion (NH_2^-) enthalten (s. a. Abschnitt 29.6, S. 457). Amide sind sehr starke Basen.

$$2\,Na(l) + 2\,NH_3(g) \rightarrow \underset{\text{Natriumamid}}{2\,NaNH_2(s)} + H_2$$

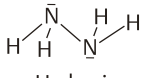


Amid-Ion

In reinem Sauerstoff verbrennt Ammoniak, dabei entsteht Stickstoff und Wasserdampf. An der Luft ist Ammoniak entzündbar, brennt aber nicht weiter. Wird die Verbrennung an einem Platin-Katalysator durchgeführt, so entsteht nicht Stickstoff, sondern Stickstoffmonoxid (s. S. 413).

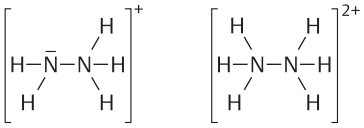
$$4\,NH_3(g) + 3\,O_2(g) \rightarrow 2\,N_2(g) + 6\,H_2O(g)$$

Hydrazin, N_2H_4, kann als Derivat des Ammoniaks aufgefasst werden, in dem ein H-Atom durch eine NH_2-Gruppe ersetzt ist. Es wird durch Oxidation von NH_3 mit NaOCl in wässriger Lösung hergestellt (**Raschig-Verfahren**). Reines Hydrazin ist eine farblose, wasserähnliche Flüssigkeit, die beim Erhitzen explosionsartig zu NH_3 und N_2 disproportionieren kann. Die wässrige Lösung ist dagegen beständig. Hydrazin wirkt krebserzeugend.

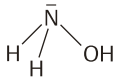


Hydrazin

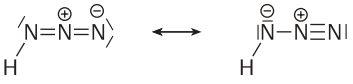
$$2\,NH_3(aq) + OCl^-(aq) \rightarrow N_2H_4(aq) + H_2O + Cl^-(aq)$$



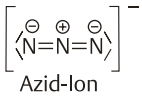
$$N_2H_4 + O_2 \rightarrow N_2 + 2\,H_2O$$



$$HNO_2 + 2\,H_2SO_3 + H_2O \rightarrow H_2NOH + 2\,H_2SO_4$$



Stickstoffwasserstoffsäure



Azid-Ion

$$2\,NaNH_2(s) + N_2O(g) \rightarrow NaN_3(s) + NH_3(g) + NaOH(s)$$

$$P_4(s) + 3\,OH^-(aq) + 3\,H_2O \rightarrow PH_3(g) + 3\,H_2PO_2^-(aq)$$

Hypophosphit

Unter den Wasserstoff-Verbindungen der Elemente der fünften Hauptgruppe ist bei Normalbedingungen nur NH_3 thermodynamisch stabil:

	ΔH_f^0 in kJ/mol
NH_3	–46
PH_3	+5
AsH_3	+66
SbH_3	+145
BiH_3	+278

Hydrazin ist weniger basisch als Ammoniak, es kann aber ein oder zwei Protonen anlagern und Hydrazinium(1+)- und Hydrazinium(2+)-Ionen bilden. Hydrazin ist ein starkes Reduktionsmittel; es hat den Vorteil, als Oxidationsprodukte nur Stickstoff und Wasser zu hinterlassen. Man verwendet es als Zusatz in technischen Anlagen, die in geschlossenen Kreisläufen mit heißem Wasser oder Dampf arbeiten. N_2H_4 hält das Wasser frei von Sauerstoff und beugt so der Korrosion vor.

Hydroxylamin, H_2NOH, kann ebenfalls als Derivat des Ammoniaks aufgefasst werden. Es kann durch Reduktion von Salpetriger Säure mit Schwefliger Säure hergestellt werden. Wie Hydrazin ist es weniger basisch als Ammoniak, aber Salze mit dem Hydroxylammonium-Ion $[H_3NOH]^+$ sind bekannt. Es ist ebenfalls ein starkes Reduktionsmittel, bei dessen Oxidation Stickstoff entsteht.

Stickstoffwasserstoffsäure, HN_3, ist eine weitere Stickstoff-Wasserstoff-Verbindung. Im HN_3-Molekül sind drei Stickstoff-Atome in gestreckter Anordnung, aber mit zwei ungleichen N—N-Bindungslängen vorhanden. Die Bindung vom mittleren N-Atom zum N-Atom, das an das H-Atom gebunden ist, ist länger (124 pm) als die andere Bindung (113 pm). Man hat demnach die nebenstehenden mesomeren Grenzformeln zu formulieren.

Stickstoffwasserstoffsäure ist eine schwache Säure, die in wässriger Lösung aus ihren Salzen, den *Aziden*, durch Zusatz von Schwefelsäure erhältlich ist. Reine HN_3 ist eine flüchtige, sehr giftige und explosive Flüssigkeit. Die Azide der Alkalimetalle sind nicht explosiv, Schwermetallazide sind dagegen sehr brisant. Blei(II)-azid, $Pb(N_3)_2$, wird als Initialzünder verwendet, d. h. zur Einleitung der Explosion von Sprengstoffen und Munition.

Natriumazid, NaN_3, wird aus Natriumamid und Distickstoffoxid hergestellt. Durch thermische Zersetzung von Natriumazid können Stickstoff und Natrium in sehr reiner Form erhalten werden. Zum Einsatz von Natriumazid im Automobil-Airbag siehe Beispiel 10.9 (S. 157). In wässriger Lösung verhält sich das Azid-Ion in vieler Hinsicht ähnlich wie das Chlorid-Ion; man spricht deshalb von einem *Pseudohalogenid*.

Phosphan (PH_3, Phosphorwasserstoff) ist ein sehr giftiges, besonders unangenehm riechendes, farbloses Gas, das bei der Hydrolyse von Phosphiden entsteht. Es bildet sich auch bei der Reaktion von weißem Phosphor mit konzentrierten Alkalihydroxid-Lösungen.

Das PH_3-Molekül ist wie das NH_3-Molekül pyramidal. Es bildet jedoch keine Wasserstoff-Brücken aus und assoziiert deshalb nicht im flüssigen Zustand. Phosphan ist wesentlich schwächer basisch als Ammoniak. Phosphonium-Salze, z. B. Phosphoniumiodid $PH_4^+I^-$, das aus trockenem $PH_3(g)$ und $HI(g)$ zugänglich ist, sind instabil; sie zersetzen sich bei relativ niedrigen Temperaturen unter Rückbildung von PH_3 und Säure.

Arsan (AsH_3, Arsenwasserstoff), **Stiban** (SbH_3, Antimonwasserstoff) und **Bismutan** (BiH_3, Bismutwasserstoff) sind sehr giftige Gase, die bei der Hydrolyse von Arseniden, Antimoniden oder Bismutiden entstehen (Reaktion von z. B. Na_3As, Zn_3Sb_2 oder Mg_3Bi_2 mit Wasser). Die Ausbeuten nehmen vom Arsan zum Bismutan ab; Letzteres entsteht nur mit geringer Ausbeute. Die Stabilität nimmt vom NH_3 zum BiH_3 ab. BiH_3 zerfällt bereits bei Raumtemperatur in die Elemente, AsH_3 und SbH_3 zerfallen beim Erwärmen. AsH_3 und SbH_3 bilden sich auch, wenn „naszierender" Wasserstoff aus Zink und Salzsäure auf Arsen- oder Antimon-Verbindungen einwirkt. Beim Durchleiten des Gases durch ein erwärmtes Glasrohr scheidet sich ein Spiegel von Arsen- bzw. Antimon-Metall ab. Diese Versuchsanordnung kann zum Nachweis von Arsen oder Antimon herangezogen werden („Marsh-Probe").

Arsan, Stiban und Bismutan haben keine basischen Eigenschaften und bilden keine Salze mit Säuren.

27.7 Halogen-Verbindungen

Die wichtigsten Halogen-Verbindungen von Elementen der 5. Hauptgruppe sind die Trihalogenide und die Pentahalogenide. Die **Trihalogenide** sind von allen Elementen der 5. Hauptgruppe mit allen Halogenen (außer Astat) bekannt. Stickstofftriiodid kann allerdings nur als Ammoniakat $NI_3 \cdot NH_3$ und $NI_3 \cdot 3\,NH_3$ isoliert werden. Die Stickstofftrihalogenide entstehen bei der Einwirkung von Fluor auf NH_3-Gas (NF_3), von Chlor auf saure Ammonium-Salzlösungen (NCl_3) bzw. von Iod auf konzentrierte, wässrige Ammoniak-Lösung ($NI_3 \cdot NH_3$) oder flüssiges Ammoniak ($NI_3 \cdot 3\,NH_3$).

Stickstofftrifluorid ist ein farbloses, reaktionsträges Gas, das anders als Ammoniak nicht wasserlöslich ist und keine basischen Eigenschaften hat (vgl. S. 170). Im Gegensatz zum NF_3 sind die übrigen Stickstofftrihalogenide instabile, explosive Substanzen. Da sowohl Ammoniak wie die Halogene gängige Laborchemikalien sind, muss man sich der Gefahren bewusst sein, die bei deren Vermischung lauern. $NI_3 \cdot NH_3$ fällt zum Beispiel als schwerlösliche, braunschwarze Verbindung aus wässrigen NH_3-Lösungen bei Zusatz von Iod aus; im trockenen Zustand explodiert es bei der leichtesten Berührung.

Die Trichloride, Tribromide und Triiodide von Phosphor, Arsen, Antimon und Bismut werden durch direkte Vereinigung der jeweiligen Elemente hergestellt. Im Falle von PCl_3, PBr_3 und $SbCl_3$ muss dabei ein Halogen-Überschuss vermieden werden, da sich sonst die Pentahalogenide bilden. PF_3 kann aus PCl_3 und AsF_3 erhalten werden; die übrigen Trifluoride sind am bequemsten durch Reaktion der Oxide mit HF zugänglich.

Bismuttrifluorid ist als Ionenverbindung anzusehen. Dagegen liegen in allen anderen Trihalogeniden kovalente Bindungen vor. Im Gaszustand bestehen sie aus trigonal-pyramidalen Molekülen (Abb. 27.4). Diese Struktur wird auch im flüssigen und festen Zustand beibehalten, ausgenommen beim BiI_3, welches eine Schichtenstruktur ähnlich wie festes $AlCl_3$ bildet (Abb. 24.5, S. 378); AsI_3 und SbI_3 bilden ebensolche Schichten, jedoch mit je drei kurzen und drei langen Bindungen pro As- bzw. Sb-Atom, so dass die Moleküle noch ansatzweise erkennbar sind.

PF_3 ist ein sehr giftiges Gas. Die übrigen Trihalogenide von Phosphor, Arsen und Antimon sind bei Raumtemperatur flüssig (PCl_3, PBr_3, AsF_3, $AsCl_3$) oder bilden leicht schmelzbare Festkörper. Die Schmelzpunkte der Bismuttrihalogenide liegen vergleichsweise hoch. Die Trihalogenide von P, As, Sb und Bi hydrolysieren mehr oder weniger schnell:

$$PCl_3(l) + 3\,H_2O \rightarrow H_3PO_3(aq) + 3\,H^+(aq) + 3\,Cl^-(aq)$$
$$AsCl_3(l) + 3\,H_2O \rightarrow H_3AsO_3(aq) + 3\,H^+(aq) + 3\,Cl^-(aq)$$
$$SbCl_3(s) + H_2O \rightarrow SbOCl(s) + 2\,H^+(aq) + 2\,Cl^-(aq)$$
$$BiCl_3(s) + H_2O \rightarrow BiOCl(s) + 2\,H^+(aq) + 2\,Cl^-(aq)$$

Pentahalogenide. Stickstoff bildet keine Pentahalogenide, auch wenn es in Form des NF_4^+-Ions eine Halogen-Verbindung mit Stickstoff in der Oxidationsstufe +V gibt. Von den übrigen Elementen der 5. Hauptgruppe sind die nebenstehend aufgeführten Pentahalogenide bekannt. Sie können aus den Elementen bei Verwendung eines Halogen-Überschusses oder durch Reaktion des Halogens mit dem jeweiligen Trihalogenid hergestellt werden.

Im flüssigen und gasförmigen Zustand bestehen die Pentahalogenide aus trigonal-bipyramidalen Molekülen (Abb. 27.5). Auch festes $SbCl_5$ besteht aus solchen Molekülen. Festes Phosphorpentachlorid und -bromid bilden dagegen Ionengitter, die aus tetraedrischen PCl_4^+- und oktaedrischen PCl_6^-- bzw. aus PBr_4^+- und Br^--Ionen bestehen (Abb. 27.6). Offenbar lassen sich keine sechs Brom-Atome um ein Phosphor-Atom anordnen, da sich kein PBr_6^--Ion bildet.

$$NH_3(g) + 3\,F_2(g) \rightarrow NF_3(g) + 3\,HF(g)$$

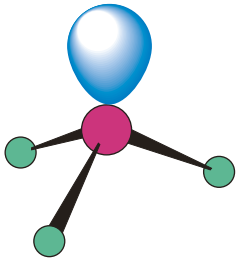


Abb. 27.4 Molekülstruktur der monomeren Trihalogenide von Elementen der 5. Hauptgruppe.

$$P_4(s) + 6\,Cl_2(g) \rightarrow 4\,PCl_3(l)$$
$$PCl_3(l) + AsF_3(l) \rightarrow PF_3(g) + AsCl_3(l)$$
$$As_2O_3(s) + 6\,HF(l) \xrightarrow{(H_2SO_4)} 2\,AsF_3(l) + 3\,H_2O$$

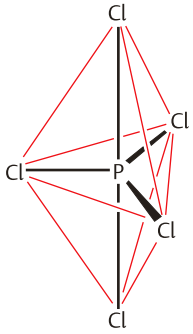


Abb. 27.5 Struktur des PCl_5-Moleküls im Gaszustand.

Bekannte **Pentahalogenide** von Elementen der 5. Hauptgruppe:

PF_5	PCl_5	PBr_5
AsF_5	$AsCl_5$*	
SbF_5	$SbCl_5$	
BiF_5		

* nur bei tiefen Temperaturen

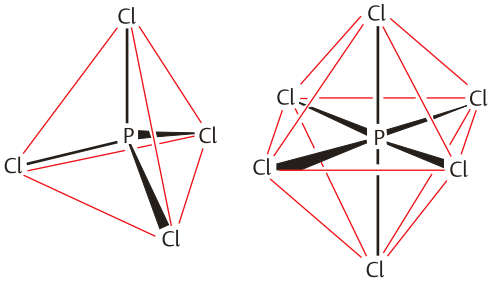


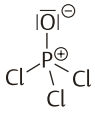
Abb. 27.6 Struktur der Ionen PCl_4^+ und PCl_6^- im festen Phosphorpentachlorid.

$SbF_5 + F^- \rightarrow SbF_6^-$

$PCl_5(s) + H_2O \rightarrow POCl_3(l) + 2\,HCl(g)$

$POCl_3\,(l) + 3\,H_2O \rightarrow H_3PO_3(aq) + 3\,H^+(aq) + 3\,Cl^-(aq)$

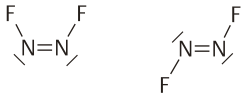
$2\,PCl_3(l) + O_2(g) \rightarrow 2\,POCl_3(l)$



Phosphortrichloridoxid

Alle Pentahalogenide sind Lewis-Säuren. Sie lagern leicht Halogenid-Ionen an, wobei Hexahalogenido-Anionen entstehen. Ebenso reagieren sie mit anderen Basen, insbesondere auch mit Wasser. Bei der Hydrolyse von Phosphorpentahalogeniden entstehen zunächst Phosphortrihalogenidoxide POX_3 (X = F, Cl, Br); mit weiterem Wasser entsteht dann Phosphorsäure. Die Phosphortrihalogenidoxide (Phosphorylhalogenide) werden durch die genannte Reaktion (mit der berechneten Wassermenge) oder durch Oxidation des Trihalogenids mit Sauerstoff hergestellt. Ein Phosphortrihalogenidoxid-Molekül hat die Struktur eines verzerrten Tetraeders.

Phosphorchloride, insbesondere Phosphorpentachlorid, werden bei vielen Synthesen als Chlorierungsmittel eingesetzt (s. z. B. Abschnitt 32.6, S. 528). AsF_3 und SbF_3 dienen als Fluorierungsmittel (vgl. die Synthese von PF_3, S. 411; siehe auch Abschnitt 24.5, S. 377 und Abschnitt 32.1, S. 513).



cis - *trans* -

Difluordiazen

Niedervalente Halogenide. Von Stickstoff, Phosphor und Arsen sind einige Dihalogenide bekannt. Ihre Formel wird verdoppelt angegeben: N_2F_4, P_2Cl_4, P_2I_4 und As_2I_4. Ihre Molekülstrukturen entsprechen der Struktur des Hydrazins und enthalten N—N-, P—P- und As—As-Bindungen.

Die Oxidationsstufe +I liegt im Distickstoffdifluorid (Difluordiazen) N_2F_2 vor, von dem zwei Isomere existieren. **Isomere** sind Substanzen mit gleicher Zusammensetzung, aber unterschiedlichem räumlichem Aufbau der Moleküle. Die π-Bindung zwischen den beiden N-Atomen verhindert die Drehbarkeit um die N—N-Achse. Beim *cis*-Isomeren befinden sich beide Fluor-Atome auf derselben Seite neben der N=N-Gruppe, beim *trans*-Isomeren befinden sie sich auf gegenüberliegenden Seiten. Beide Moleküle sind planar. In diesem Fall haben beide Moleküle die gleiche *Konstitution,* d. h. die Sequenz der Verknüpfung der Atome ist die gleiche, aber sie haben eine unterschiedliche *Konfiguration,* d. h. ihre geometrische Gestalt ist verschieden. Isomere mit unterschiedlicher Konfiguration bei gleicher Konstitution nennt man *Stereoisomere.*

27.8 Oxide und Oxosäuren des Stickstoffs

Vom Stickstoff gibt es Oxide für jede Oxidationszahl von +I bis +V.

$NH_4NO_3(l) \rightarrow N_2O(g) + 2\,H_2O(g)$

Oxidationszahl +I. Distickstoffoxid, auch Lachgas genannt, N_2O, wird durch vorsichtiges Erhitzen von geschmolzenem Ammoniumnitrat bei 200 °C hergestellt. Bei Temperaturen über 300 °C kann die Zersetzung des Ammoniumnitrats explosionsartig ablaufen.

Die Bindungsverhältnisse im linearen N_2O-Molekül können durch die nebenstehenden mesomeren Grenzformeln wiedergegeben werden. N_2O ist ein farbloses, wenig reaktives Gas. Bei etwa 500 °C zersetzt es sich in die Elemente, weshalb es die Verbrennung unterhalten kann; es kann jedoch nicht die Atmung unterhalten. In geringen Mengen eingeatmet, ruft es einen Rauschzustand hervor. Medizinisch wird es im Gemisch mit Sauerstoff als Narkosemittel verwendet. In Sprühflaschen für Schlagsahne dient es als Treibgas. Die in der Randspalte formulierte Bildung von N_2O aus Ammoniumnitrat, welches als Düngemittel Verwendung findet, läuft auch im Ackerboden ab und führt zu entsprechenden Emissionen.

$N_2(g) + O_2(g) \rightleftarrows 2\,NO(g) \quad \Delta H = +90{,}4\,kJ/mol$

Oxidationszahl +II. Stickstoffmonoxid, NO, entsteht bei sehr hohen Temperaturen aus den Elementen. Die Reaktion ist endotherm und wird daher durch hohe Temperaturen begünstigt, aber selbst bei 3000 °C liegt die Ausbeute erst bei etwa 4 %. Zur erfolgreichen Synthese nach dieser Reaktion muss das heiße Gas abgeschreckt werden, um den Zerfall in die Elemente zu verhindern. Die früher im elektrischen Lichtbogen technisch durchgeführte Reaktion ist vom Ostwald-Verfahren abgelöst worden. Die Reaktion spielt aber in der Natur eine Rolle, da NO auf diese Weise in Gewittern entsteht (vgl. Abschnitt 27.3, S. 406).

Als unerwünschte Nebenreaktion tritt sie immer dann auf, wenn Verbrennungsprozesse mit Luft bei hoher Temperatur ablaufen, zum Beispiel in Gasbrennern, Flugzeugturbinen oder Automobilmotoren.

Bei der technischen Synthese von NO nach dem Ostwald-Verfahren wird Ammoniak mit Luft an einem Platin-Rhodium-Netz bei 700 – 1000 °C katalytisch verbrannt.

$$4\,NH_3(g) + 5\,O_2(g) \xrightarrow[850\,^\circ C]{(Pt/Rh)} 4\,NO(g) + 6\,H_2O(g)$$

Im NO-Molekül ist eine ungerade Zahl von Elektronen vorhanden, ein Elektron muss somit ungepaart sein; aus diesem Grunde ist NO paramagnetisch. Die Elektronenstruktur kann durch nebenstehende mesomere Grenzformeln wiedergegeben werden. Eine bessere Beschreibung der Bindungsverhältnisse ist durch die Molekülorbital-Theorie möglich; danach ergibt sich eine Bindungsordnung von $2\frac{1}{2}$, wobei ein einzelnes Elektron ein π^*-Orbital besetzt (vgl. Abb. 9.16, S. 139). Bei Abgabe dieses Elektrons aus dem antibindenden Orbital resultiert eine Bindungsordnung von 3. Tatsächlich ist die Bindungslänge im Nitrosyl-Ion, NO^+, mit 106 pm kürzer als in NO-Molekül (114 pm). Eine Reihe von ionisch aufgebauten Nitrosyl-Verbindungen ist bekannt, z. B. $NO^+HSO_4^-$, $NO^+ClO_4^-$, $NO^+SbCl_6^-$, $NO^+BF_4^-$.

Während Verbindungen mit ungerader Elektronenzahl im Molekül häufig sehr reaktiv und intensiv farbig sind, ist Stickstoffmonoxid ein nur mäßig reaktionsfähiges und farbloses Gas. Es zeigt bei Raumtemperatur kaum eine Tendenz, sich zu N_2O_2-Molekülen zu dimerisieren und dadurch eine Elektronenpaarung zu erreichen. Erst bei tiefen Temperaturen findet diese Assoziation statt. NO kondensiert bei –152 °C zu einer farblosen Flüssigkeit, die durch Spuren von N_2O_3 meist blau gefärbt ist.

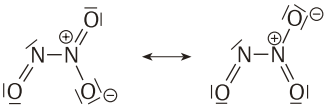
In Kontakt mit Sauerstoff reagiert NO bei Raumtemperatur sofort zu braunem NO_2. Da es eine exotherme Reaktion ist, verlagert sich das Gleichgewicht bei höheren Temperaturen zugunsten des NO; oberhalb von 650 °C zerfällt NO_2 praktisch vollständig zu NO und O_2.

$$2\,NO(g) + O_2(g) \rightleftarrows 2\,NO_2(g)$$
$$\Delta H = -114\,kJ/mol$$

NO und das daraus entstehende NO_2 wirken toxisch. Trotzdem wird NO auch im Organismus gebildet, wo es biochemische Funktionen im Immunsystem, bei der Regulation des Blutdrucks und als Neurotransmitter übernimmt (s. Abschnitt 34.4, S. 567).

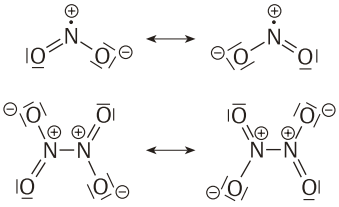
Oxidationszahl +III. Distickstofftrioxid, N_2O_3, bildet sich als blaue Flüssigkeit, wenn ein äquimolares Gemisch von NO und NO_2 auf –20 °C abgekühlt wird. Die Verbindung ist unter normalen Bedingungen instabil und zerfällt in Umkehrung der Bildungsreaktion. Sowohl NO wie NO_2 sind Verbindungen mit ungerader Elektronenzahl; bei der Bildung von N_2O_3 werden die Elektronen in einer N—N-Bindung gepaart. Distickstofftrioxid ist das Anhydrid der Salpetrigen Säure (HNO_2) und löst sich in Alkalimetallhydroxid-Lösungen unter Bildung von Nitrit-Ionen, NO_2^-.

$$NO(g) + NO_2(g) \rightleftarrows N_2O_3(l)$$



Oxidationszahl +IV. Das monomere Stickstoffdioxid, NO_2, existiert in einem Gleichgewicht mit seinem Dimeren, dem Distickstofftetroxid, N_2O_4. Stickstoffdioxid ist ein braunes, sehr giftiges und korrodierend wirkendes Gas. Es hat eine ungerade Elektronenzahl und ist paramagnetisch. Das Dimere, in welchem die Elektronen gepaart sind, ist diamagnetisch und farblos. Je höher die Temperatur, desto mehr liegt das Gleichgewicht auf der Seite des NO_2. Bei 135 °C besteht das Gas zu etwa 99 % aus NO_2. Beim Abkühlen kondensiert es bei 21 °C zu einer braunen Flüssigkeit, deren Farbe sich bei weiterer Abkühlung immer mehr aufhellt. Beim Schmelzpunkt (–11 °C) liegt der Großteil als N_2O_4 vor.

$$2\,NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$$

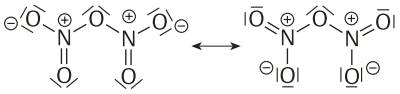


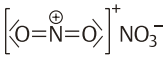
Das NO_2-Molekül ist gewinkelt. Bei der Dimerisierung werden zwei NO_2-Moleküle über eine N—N-Bindung miteinander verknüpft.

NO_2 wird durch die Reaktion von Stickstoffmonoxid mit Sauerstoff hergestellt. Im Laboratorium kann man es bequem durch thermische Zersetzung von Blei(II)-nitrat herstellen. NO_2 ist ein Oxidationsmittel, das die Verbrennung unterhält.

$$2\,Pb(NO_3)_2(s) \xrightarrow{\Delta} 2\,PbO(s) + 4\,NO_2(g) + O_2(g)$$

$$4\,HNO_3(l) + P_4O_{10}(s) \rightarrow 4\,HPO_3(s) + 2\,N_2O_5(g)$$

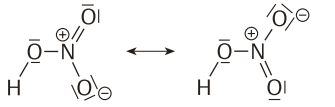


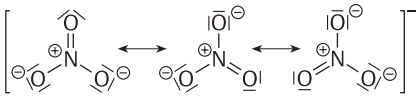


Deutsches Museum, München

Wilhelm Ostwald
* 1853 Riga
† 1932 Großbothen bei Leipzig

$$NaNO_3(s) + H_2SO_4(l) \rightarrow NaHSO_4(s) + HNO_3(g)$$





Verdünnte Salpetersäure:

$$3\,Cu(s) + 8\,H^+(aq) + 2\,NO_3^-(aq) \rightarrow 3\,Cu^{2+}(aq) + 2\,NO(g) + 4\,H_2O$$

Konzentrierte Salpetersäure:

$$Cu(s) + 4\,H^+(aq) + 2\,NO_3^-(aq) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2\,NO_2(g) + 2\,H_2O$$

Oxidationszahl +V. Distickstoffpentoxid, N_2O_5, ist das Anhydrid der Salpetersäure; aus ihr wird es durch Dehydratisierung mittels Phosphor(V)-oxid hergestellt.

N_2O_5 ist eine farblose, kristalline Substanz, die bei 32,5 °C sublimiert. Der Dampf besteht aus planaren N_2O_5-Molekülen, die jedoch nicht sehr stabil sind und zu NO_2 und Sauerstoff zerfallen. Im festen Zustand ist die Verbindung dagegen ionisch aus Nitryl-Ionen NO_2^+ und Nitrat-Ionen NO_3^- aufgebaut. Das Nitryl-Ion ist linear und isoelektronisch zum CO_2-Molekül und zum N_3^--Ion. Das NO_2^+-Ion tritt auch als Zwischenprodukt bei bestimmten Reaktionen der Salpetersäure in Anwesenheit von Schwefelsäure auf. Andere ionische Nitryl-Verbindungen sind bekannt, zum Beispiel $NO_2^+ClO_4^-$, $NO_2^+BF_4^-$, $NO_2^+PF_6^-$.

Salpetersäure ist die wichtigste Oxosäure des Stickstoffs; in ihr hat der Stickstoff die Oxidationszahl +V. Salpetersäure wird technisch über das **Ostwald-Verfahren** hergestellt. Das durch die Ammoniak-Verbrennung gewonnene NO verbindet sich während der Abkühlung mit Sauerstoff zu NO_2. Dieses Gas wird zusammen mit überschüssigem Sauerstoff durch Rieseltürme geleitet, in denen es mit Wasser reagiert. Dabei disproportioniert das NO_2 zu Salpetersäure und NO; der überschüssige Sauerstoff oxidiert das NO sofort wieder zu NO_2, das wie zuvor mit dem Wasser reagiert. Letzlich wird so das gesamte NO in Salpetersäure überführt:

$$\begin{array}{ll} 2\,NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,NO_2(g) & \times \frac{3}{2} \\ 3\,NO_2(g) + H_2O \rightarrow 2\,H^+(aq) + 2\,NO_3^-(aq) + NO & \\ \hline 2\,NO(g) + \frac{3}{2}O_2 + H_2O \rightarrow 2\,H^+(aq) + 2\,NO_3^-(aq) & \end{array}$$

Das Produkt des Ostwald-Verfahrens ist eine 69%ige Salpetersäure-Lösung („konzentrierte Salpetersäure"; azeotropes Gemisch). Konzentriertere Lösungen können durch Destillation in Anwesenheit von wasserentziehenden Mitteln (Schwefelsäure, P_4O_{10}) erhalten werden.

Reine Salpetersäure ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 83 °C siedet. Beim Stehen im Licht zersetzt sie sich teilweise unter Bildung von NO_2, das sich mit roter Farbe löst („rote, rauchende Salpetersäure"). Im Labor kann reine Salpetersäure durch Erhitzen von Natriumnitrat mit konzentrierter Schwefelsäure hergestellt werden.

Das Salpetersäure-Molekül ist planar, ebenso wie das Nitrat-Ion, NO_3^-, welches das Anion in den Salzen der Salpetersäure ist. Die Bindungsverhältnisse können durch die nebenstehenden mesomeren Grenzformeln beschrieben werden.

Salpetersäure ist nicht nur eine starke Säure, sondern auch ein kräftiges Oxidationsmittel. Sie oxidiert die Mehrzahl der Nichtmetalle, wobei vielfach die Oxide oder Oxosäuren in den höchsten Oxidationszuständen entstehen. Alle Metalle mit Ausnahme von einigen Edelmetallen wie Gold und Platin werden oxidiert. Auch Kupfer, Silber und Quecksilber, die von anderen Säuren nicht angegriffen werden, lösen sich in Salpetersäure.

Bei Oxidationsreaktionen mit Salpetersäure entsteht in der Regel kein Wasserstoff. Die Salpetersäure wird vielmehr zu verschiedenen Stickstoff-Verbindungen reduziert, in denen der Stickstoff eine niedrigere Oxidationszahl hat (s. Tab. 27.3). Um welche Verbindung es sich handelt, hängt von der Konzentration der Säure, der Temperatur und der Natur des zu oxidierenden Stoffes ab. Meist wird ein Gemisch mehrerer Produkte erhalten, aber häufig ist das Hauptprodukt Stickstoffmonoxid, wenn verdünnte Salpetersäure eingesetzt wird und Stickstoffdioxid, wenn konzentrierte Salpetersäure verwendet wird. Mit starken Reduktionsmitteln kann Reduktion bis zum Ammonium-Ion (NH_4^+) erfolgen, zum Beispiel bei der Reaktion von Zink mit verdünnter Salpetersäure.

Tab. 27.3 Normalpotenziale für Reduktionsreaktionen des Nitrat-Ions.

Halbreaktion	E^0 /V
$e^- + 2\,H^+ + NO_3^- \rightleftarrows NO_2 + H_2O$	+0,80
$8\,e^- + 10\,H^+ + NO_3^- \rightleftarrows NH_4^+ + 3\,H_2O$	+0,88
$2\,e^- + 3\,H^+ + NO_3^- \rightleftarrows HNO_2 + H_2O$	+0,94
$3\,e^- + 4\,H^+ + NO_3^- \rightleftarrows NO + 2\,H_2O$	+0,96
$8\,e^- + 10\,H^+ + 2\,NO_3^- \rightleftarrows N_2O + 5\,H_2O$	+1,12
$10\,e^- + 12\,H^+ + 2\,NO_3^- \rightleftarrows N_2 + 6\,H_2O$	+1,25

Die Halbreaktionen zur Reduktion des Nitrat-Ions in saurer Lösung (Tab. 27.3) lassen eine starke *p*H-Abhängigkeit des Reduktionspotenzials erkennen. Tatsächlich hat verdünnte Salpetersäure ($c < 2$ mol/L) kaum eine höhere Oxidationskraft als Salzsäure gleicher Konzentration. In basischer Lösung sind Nitrate nur schwache Oxidationsmittel.

Königswasser wirkt noch stärker oxidierend als Salpetersäure und greift auch Gold und Platin an. Es handelt sich um ein Gemisch aus konzentrierter Salpetersäure und konzentrierter Salzsäure im Stoffmengenverhältnis 1 : 3. Seine Oxidationskraft ist auf die Bildung von Chlor zurückzuführen, das neben Nitrosylchlorid (NOCl) entsteht.

Königswasser:

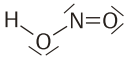
$$4\,H^+(aq) + NO_3^-(aq) + 3\,Cl^-(aq) \rightarrow 2\,Cl(g) + NOCl(aq) + 2\,H_2O$$

Salpetrige Säure, HNO_2, ist die Oxosäure, in der Stickstoff die Oxidationszahl +III hat. Sie ist instabil gegen Disproportionierung, insbesondere in der Wärme. Aus diesem Grund lässt sich reine HNO_2 nicht isolieren. Wässrige Lösungen werden durch Zusatz einer starken Säure (z. B. Salzsäure) zu einer *kalten* wässrigen Lösung eines Nitrits (z. B. $NaNO_2$) hergestellt. Die Lösungen werden unmittelbar verwendet, ohne dass man versucht, die Salpetrige Säure abzutrennen. Lösungen von Salpetriger Säure entstehen auch beim Einleiten von NO und NO_2 in Wasser; das Gemisch NO + NO_2 verhält sich wie das Anhydrid der Salpetrigen Säure (N_2O_3). Salpetrige Säure ist eine schwache Säure, die sowohl als Reduktionsmittel wie als Oxidationsmittel wirken kann.

$$3\,HNO_2(aq) \rightarrow H^+(aq) + NO_3^-(aq) + 2\,NO(g) + H_2O$$

$$H^+(aq) + NO_2^-(aq) \rightarrow HNO_2(aq)$$

$$NO(g) + NO_2(g) + H_2O \rightleftarrows 2\,HNO_2(aq)$$

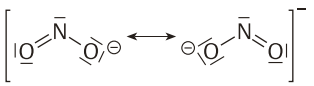


Nitrite stellt man durch Einleiten eines äquimolaren Gemisches von NO und NO_2 in Alkalimetallhydroxid-Lösungen her. Sie entstehen auch, wenn Alkalimetallnitrate thermisch zersetzt oder in Gegenwart eines Reduktionsmittels wie Blei, Eisen oder Koks erhitzt werden. Das Nitrit-Ion ist gewinkelt und isoelektronisch zum Ozon-Molekül. Im Gegensatz zur Salpetrigen Säure sind basische Nitrit-Lösungen stabil gegen Disproportionierung.

$$NO(g) + NO_2(g) + 2\,OH^-(aq) \rightarrow 2\,NO_2^-(aq) + H_2O$$

$$KNO_3(l) \xrightarrow{\Delta} KNO_2(l) + \tfrac{1}{2}\,O_2(g)$$

$$NaNO_3(l) + C(s) \rightarrow NaNO_2(l) + CO(g)$$



27.9 Luftverschmutzung

Die moderne Zivilisation bringt in zunehmendem Maß schädlich wirkende Stoffe in die Atmosphäre. Den Stickstoffoxiden kommt dabei eine besondere Rolle zu. Die der Menge nach überwiegenden Belastungsstoffe sind:

Kohlendioxid. Es galt lange Zeit als harmlos, zumal es ohnedies Bestandteil der Atmosphäre ist und von Pflanzen zur Photosynthese benötigt wird. Seit Beginn der industriellen Revolution um das Jahr 1830 steigt der CO_2-Anteil in der Atmosphäre an. Grund ist das ständig zunehmende Verbrennen von Kohle, Erdöl und Erdgas und das Brandroden von Waldflächen. Die in Abb. 27.7 gezeigten Kurven geben den Gehalt der Atmosphäre wieder, gemessen weitab von bewaldetem, besiedeltem oder industrialisiertem Land. Die Messungen aus Lufteinschlüssen im Eis der Antarktis zeigen nur lanzeitige Mittelwerte. Der CO_2-Gehalt der Atmosphäre variiert mit der geografischen Lage und Höhe, dem Bewuchs, dem Abstand vom Boden, und er schwankt je nach Wetter, Tages- und Jahreszeit. Die jahreszeitlichen Schwankungen in Abb. 27.7 mit Ma-

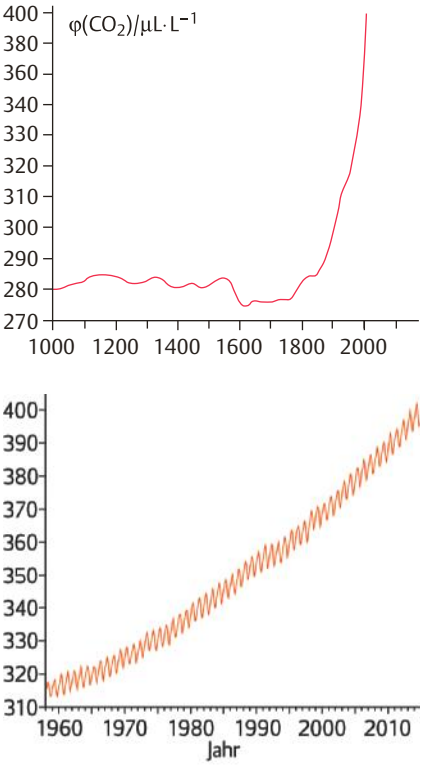


Abb. 27.7 Kohlendioxid-Gehalt der Atmosphäre seit dem Jahr 1000. Werte bis 1958 sind aus Eisbohrungen in der Antarktis ermittelt, ab 1958 direkte Messungen des Observatoriums Mauna Loa (Hawai'i).

xima im Mai und Minima im Oktober spiegeln die Photosynthese der ausgedehnten Wälder der Nordhalbkugel wider.

Kohlendioxid absorbiert einen Teil der Infrarotstrahlung, die von der Erde in das Weltall abgestrahlt wird, was eine Erwärmung der Atmosphäre bewirkt. Ausmaß und Folgen dieses Treibhauseffektes lassen sich noch nicht sicher abschätzen. Durch menschliche, vor allem industrielle Aktivität, werden große Mengen an klimawirksamen Gasen in die Atmosphäre freigesetzt. (Abb. 27.8). Das am stärksten wirksame Treibhausgas, ohne das die Erde unbewohnbar kalt wäre, ist Wasserdampf.

Kohlenmonoxid entsteht bei der unvollständigen Verbrennung von Kohle und Kohlenwasserstoffen. Automobilmotoren sind die Hauptquelle dieses Schadstoffes.

Kohlenmonoxid ist giftig, weil es sich mit dem Hämoglobin des Blutes verbindet und dadurch den Sauerstofftransport durch das Blut unterbindet (S. 481 und 586). Sonst ist CO jedoch nicht sehr reaktionsfähig. Unter Mitwirkung von OH-Radikalen wird es in der Luft relativ rasch in Kohlendioxid verwandelt.

Schwefeldioxid entsteht bei der Verbrennung von Kohle und Erdölderivaten sowie bei der Aufarbeitung (Rösten) von sulfidischen Erzen. Die Hauptquelle ist die Verbrennung von Kohle in Kraftwerken. Kohle enthält meist zwischen 0,5 und 2 % Schwefel (manchmal bis zu 8 %). Daneben gelangen auch große Mengen von Schwefeldioxid aus natürlichen Quellen in die Atmosphäre (durch Oxidationsprozesse in Sümpfen, Ozeanen usw. sowie durch Vulkanismus).

Mit Wasser bildet SO_2 schweflige Säure, die durch Luftsauerstoff allmählich zu Schwefelsäure oxidiert wird. Diese Säuren sind Bestandteile des „sauren Regens" und des sauren Smogs.

Schwefeldioxid stellt eine ernste Belastung der Atmosphäre dar. Es ist ein Atemgift und schädigt die Vegetation. Schweflige Säure und Schwefelsäure greifen ebenfalls Pflanzen an, führen zur Versauerung von Gewässern, korrodieren Metalle und erodieren Marmor und Kalk. Alte Monumente, die sich über Jahrhunderte gehalten haben, zerfallen in der neueren Zeit durch solche Einflüsse.

Verfahren, um den Schwefeldioxid-Ausstoß in die Atmosphäre zu verringern, richten sich bei Erdgas und Erdöl-Produkten auf die Beseitigung der darin enthaltenen Schwefel-Verbindungen. Die im Erdöl enthaltenen organischen Schwefel-Verbindungen werden mit Wasserstoff zu H_2S umgesetzt (s. Crack-Prozess, S. 499); dieses wird ebenso wie das H_2S aus dem Erdgas zu Schwefel verarbeitet (S. 394). Wesentlich schwieriger ist die Entfernung von Schwefel aus Kohle, weshalb hier die Beseitigung des SO_2 aus den Rauchgasen praktiziert wird (S. 397).

Stickstoffmonoxid entsteht in Luft bei hohen Temperaturen aus Stickstoff und Sauerstoff und ist deshalb in Verbrennungsgasen enthalten, vor allem bei hohen Brenntemperaturen. Bei tieferen Temperaturen setzt es sich dann mit Sauerstoff zu **Stickstoffdioxid** um. Das anthropogene (durch Menschen erzeugte) NO und NO_2 stammt hauptsächlich aus den Verbrennungsgasen von Automobilmotoren. Stickstoffoxide entstehen in erheblichen Mengen auch auf natürlichem Wege, insbesondere durch mikrobielle Tätigkeit und in Gewittern (an vielen Orten in den Tropen treten Gewitter an 100 Tagen im Jahr auf).

NO und NO_2 sind normalerweise in kleinen Konzentrationen in der Luft vorhanden und nehmen am Stickstoffkreislauf teil. NO_2 ist erheblich giftiger als NO. Im allgemeinen sind ihre Konzentrationen so gering, dass keine *direkten* ernsthaften Effekte resultieren. Wenn sie mit dem Regenwasser ins Erdreich gelangen, können Nitrate entstehen, die eine düngende Wirkung haben (das kann ein Vorteil auf nährstoffarmen, nicht gedüngten Böden sein). Die Bedeutung der Stickstoffoxide als umweltbelastende Stoffe liegt in ihrer Funktion bei der Bildung anderer, ernsterer Schadstoffe (siehe nächste Absätze).

Europäische Abgasnorm VI für Pkw
nach einem festgelegten Fahrzyklus, gültig ab 2014 für Neufahrzeuge

	Benzin	Diesel
CO	1000 mg/km	500 mg/km
NO_x	60 mg/km	80 mg/km
HC	100 mg/km	–
NO_x + HC	–	170 mg/km
Partikel	5 mg/km	5 mg/km

NO_x = NO + NO_2
HC = Kohlenwasserstoffe

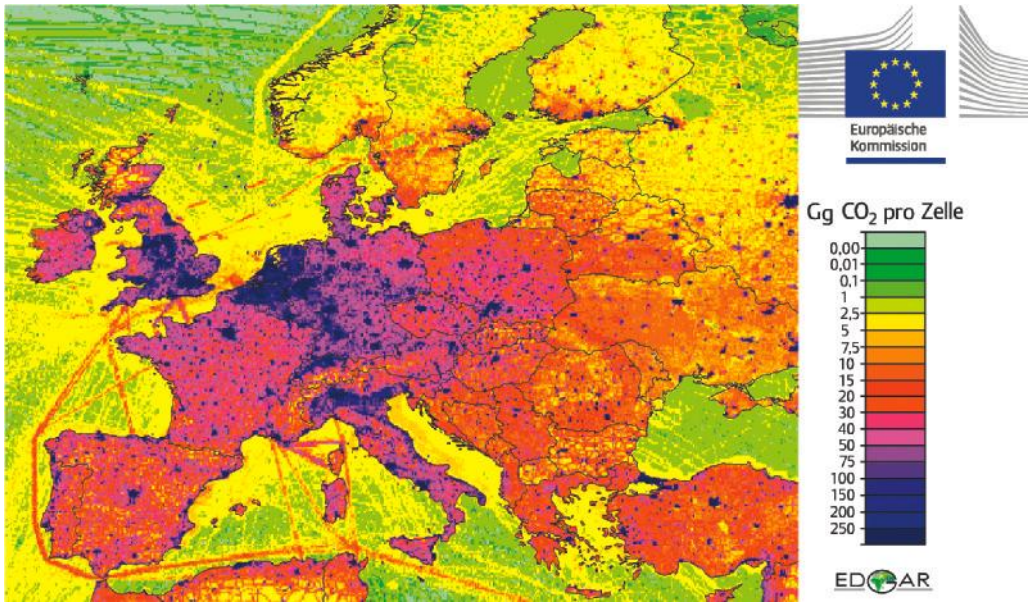


Abb. 27.8 Emissionen von Treibhausgasen in Europa (vor allem CO_2, außerdem CH_4, N_2O, SF_6 und fluorierte Kohlenwasserstoffe). Jeder Bildpunkt erfasst eine Zelle von 0,1 × 0,1 geografische Grad (ca. 9 × 11 km^2) und bezeichnet CO_2-Äquivalente in Gigagramm pro Zelle im Jahr 2010. © Europäische Union, 2015. Quelle: Europäische Kommission, Joint Research Centre (JRC)/Netherlands Environmental Assessment Agency (PBL). Emission Database for Global Atmospheric Research (EDGAR), release EDGARv4.2 FT2010, http//edgar.jrc.ec.europa.eu, 2013.

Ozon ist in der Stratosphäre ein wichtiger und erwünschter Stoff, weil es als Filter für die ultraviolette Strahlung der Sonne dient. In der Troposphäre ist Ozon dagegen ein Schadstoff. Hier hängt seine Bildung und sein Zerfall direkt mit den Konzentrationen von NO und NO_2 und mit der Sonneneinstrahlung zusammen. Stickstoffdioxid zerfällt im Sonnenlicht zu NO und O-Atomen, die ihrerseits mit Sauerstoff zu Ozon reagieren. Andererseits reagiert NO mit Ozon unter Bildung von NO_2. Abbau und Erzeugung von Ozon hängen deshalb vom Nachschub an NO und von der Sonneneinstrahlung ab. In Anwesenheit von NO wird Ozon nachts oder bei trübem Wetter abgebaut; dies geschieht vorwiegend in städtischen Gebieten und entlang von Autobahnen, wo NO ständig nachgeliefert wird. Fern von NO-Quellen, zum Beispiel in Waldgebieten, zerfällt Ozon dagegen nur langsam. Im Sonnenlicht kommt es zur Anreicherung von Ozon; es stellt sich ein Gleichgewicht mit der in der Randspalte angegebenen Ozon-Konzentration ein. Die Ozonbildung wird verstärkt, wenn zusätzlich Kohlenwasserstoffe anwesend sind, da diese im Sonnenlicht ebenfalls zur Vermehrung des NO_2 beitragen.

Ozon greift durch seine stark oxidierende Wirkung Zellmembranen an und zerstört bestimmte Stoffwechselprodukte wie Fettsäuren. Bei Pflanzen kommt es zur Störung der Photosynthese und zu Schäden an den Blättern. Auf Menschen wirkt Ozon als Reizgas für die Atemwege. Kautschuk und bestimmte Kunststoffe verspröden. Durch Reaktionen mit Kohlenwasserstoffen entstehen weitere Schadstoffe (siehe nächster Absatz).

$$NO_2 \xrightarrow{h\nu} NO + O$$

$$O + O_2 \rightarrow O_3$$

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$$

Gleichgewichtskonzentration:

$$c(O_3) = K \frac{c(NO_2)}{c(NO)} \cdot \text{Lichtintensität}$$

Kohlenwasserstoffe sind Verbindungen, die Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten. Sie sind Bestandteile im Erdöl, im Erdgas und in der Kohle. Sie gelangen bei der Erdölförderung und -aufarbeitung, durch Verdampfen aus Vorrats- und Transportbehältern und durch unvollständige Verbrennung in die Atmosphäre. Unverbrannte Kohlenwasserstoffe in Automobilabgasen liefern einen wesentlichen Beitrag. Bestimmte Kohlenwasserstoffe werden auch durch natürliche Vorgänge an die Atmosphäre abgegeben; dazu gehören vor allem Methan (CH_4), das bei Fäulnisprozessen entsteht und von Pflanzen, Reisfeldern, Rindern und

Der Methan-Gehalt in der Atmosphäre steigt in einer ähnlichen Weise wie der CO_2-Gehalt an, ist aber um den Faktor 200 kleiner. Als Treibhausgas ist Methan jedoch etwa 25-mal wirksamer als CO_2. Deshalb ist es das wichtigste Treibhausgas nach CO_2. Es gibt rund $1{,}5 \cdot 10^9$ Rinder auf der Erde; jedes Tier emittiert etwa 200 Liter CH_4 am Tag.

$O_3 \xrightarrow{h\nu} O_2 + O^*$

$O^* + H_2O \longrightarrow 2\,{}^\bullet OH$

(O^* = angeregtes Sauerstoff-Atom)

${}^\bullet OH + CO \longrightarrow H^\bullet + CO_2$

${}^\bullet OH + RH \longrightarrow R^\bullet + H_2O$

R = Alkyl-Rest, z. B. $H_3C{-}CH_2{-}$

${}^\bullet H + O_2 \longrightarrow H{-}O{-}O^\bullet$

${}^\bullet R + O_2 \longrightarrow R{-}O{-}O^\bullet$

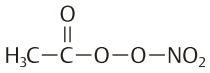
Alkylperoxid-Radikal

$HO{-}O^\bullet + NO \longrightarrow NO_2 + {}^\bullet OH$

$RO{-}O^\bullet + NO \longrightarrow NO_2 + {}^\bullet OR$

$H_3C{-}CH_2{-}O^\bullet + O_2 \longrightarrow HO_2^\bullet + H_3C{-}CHO$

Acetaldehyd



Peroxyacetylnitrat (PAN)

Reaktionsfolge beim **Ozon-Abbau** in der Stratosphäre (stark vereinfacht):

$CF_2Cl_2 \xrightarrow{h\nu} {}^\bullet CF_2Cl + Cl^\bullet$

Katalytischer Zyklus:

$O_3 + Cl^\bullet \longrightarrow O_2 + {}^\bullet OCl \quad 2\times$

$2\,{}^\bullet OCl \longrightarrow Cl_2O_2$

$Cl_2O_2 \xrightarrow{h\nu} ClO_2^\bullet + Cl^\bullet$

$ClO_2^\bullet \longrightarrow O_2 + Cl^\bullet$

$2\,O_3 \longrightarrow 3\,O_2$

Termiten emittiert wird, sowie die Duftstoffe der Pflanzenwelt (Terpene, Isoprene; vgl. Abschnitt 34.1, S. 559. Global emittieren Bäume ca. 20-mal mehr Kohlenwasserstoffe als Kraftfahrzeuge).

Manche Kohlenwasserstoffe wirken krebserregend, zum Beispiel das im Benzin enthaltene Benzol. Die Hauptgefahr der atmosphärischen Kohlenwasserstoffe liegt jedoch in Schadstoffen, die sich in der Luft aus ihnen bilden. Das in Anwesenheit von Stickstoffoxiden im Sonnenlicht gebildete Ozon reagiert mit manchen Kohlenwasserstoffen (vor allem mit Alkenen) unter Bildung von sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen. Hinzu kommen Produkte, die unter der Mitwirkung von OH-Radikalen entstehen. OH-Radikale (Hydroxyl-Radikale) entstehen im Sonnenlicht unter anderem aus Wasserdampf und Ozon; sie sind außerordentlich reaktiv. OH-Radikale wirken erheblich an der Selbstreinigung der Atmosphäre mit, indem sie zum Beispiel Kohlenmonoxid wirkungsvoll beseitigen. Sie reagieren aber auch mit Kohlenwasserstoffen unter Bildung von Alkyl-Radikalen, die mit Sauerstoff zu Peroxid-Radikalen weiterreagieren (in den nebenstehenden Formeln wurden alle schnell weiterreagierenden Radikale mit einem Punkt versehen). Die Peroxid-Radikale oxidieren NO zu NO_2, was seinerseits zu vermehrter Ozon-Bildung führt. Außerdem reagieren Peroxid-Radikale mit NO_2, wobei unter anderem Peroxyacetylnitrat (PAN) entsteht. Letzteres ist ein aggressiver Reizstoff, der zusammen mit Formaldehyd (HCHO), Acetaldehyd (CH_3CHO), NO_2, Ozon und anderen Verbindungen den photochemischen Smog ausmacht.

Halogenkohlenwasserstoffe enthalten Halogen-Atome, die an Kohlenstoff-Atome gebunden sind. Chlormethan (CH_3Cl) ist ein Chlorkohlenwasserstoff, der durch biochemische Reaktionen im Meerwasser entsteht und von dort in erheblichen Mengen emittiert wird. Synthetische Halogenkohlenwasserstoffe wurden vielfach als Lösungsmittel benutzt (z. B. Trichlorethen, $ClHC{=}CCl_2$ und Trichlorethan, $H_3C{-}CCl_3$). Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW), vor allem $CFCl_3$ und CF_2Cl_2, dienten als Treibmittel in Sprühdosen, bei der Herstellung von Hartschaumstoffen und als Kühlmittel in Kühlaggregaten. Ihre Dämpfe werden in höheren Schichten der Atmosphäre durch die ultraviolette Strahlung der Sonne zersetzt. Dabei werden Chlor-Atome abgespalten, die den Zerfall von Ozon katalysieren. Das „Ozonloch", das sich im Oktober in der Stratosphäre über der Antarktis bildet, beruht hierauf: die Strahlung der nach der Antarktis-Nacht aufgehenden Sonne setzt Chlor-Atome frei, ist aber nicht intensiv genug, um die Neubildung von Ozon gleichermaßen zu induzieren. Ein Teil des freigesetzten Chlors entsteht in einer photochemischen, katalytischen Reaktion an der Oberfläche von salpetersäurehaltigen Eiskristallen, die nur bei den tiefen Temperaturen (< –80 °C) in Wolken über der Antarktis vorkommen. Als Ersatz für die Fluorchlorkohlenwasserstoffe werden in Spraydosen leicht verflüssigbare Kohlenwasserstoffe (Propan, Butan) oder Dimethylether verwendet, die allerdings brennbar sind. In Kühlaggregaten kommt jetzt vorwiegend Tetrafluorethan ($F_3C{-}CH_2F$) oder Tetrafluorpropen ($H_2C{=}CF{-}CF_3$) zum Einsatz, die in der Atmosphäre wesentlich schneller zersetzt werden und chlorfrei sind. Ob deren Freisetzung irgendwelche anderen unerwünschten Langzeitwirkungen zur Folge haben wird, wird sich womöglich erst wieder nach langjährigem Gebrauch herausstellen. Als Ersatzstoffe für die als Lösungsmittel dienenden Halogenkohlenwasserstoffe werden Benzin, Alkohole und andere brennbare Lösungsmittel eingesetzt; die Brennbarkeit und die Bildung explosiver Gemische aus den Lösungsmitteldämpfen mit Luft erfordern jedoch besondere Vorsichtsmaßnahmen. Außerdem werden Rezepturen mit wässrigen Lösungen oder Emulsionen als Ersatz für Lösungsmittel verwendet. Die industrielle Herstellung und Verwendung vieler Halogenkohlenwasserstoffe ist inzwischen verboten.

Nach dem internationalen Verbot der Fluorchlorkohlenwasserstoffe (in Deutschland ab 1994) hat sich die Ozonschicht über der Antarktis allmählich wieder erholt und wird voraussichtlich 2050 wieder normale Konzentrationen angenommen haben.

27.10 Oxide und Oxosäuren des Phosphors

In den zwei wichtigsten Phosphoroxiden hat der Phosphor die Oxidationszahl +III bzw. +V.

Phosphor(III)-oxid, P_4O_6, wird zuweilen Phosphortrioxid genannt; der Name rührt aus Zeiten her, als nur die empirische Formel (P_2O_3) bekannt war. Es ist eine farblose, bei 24 °C schmelzende Substanz, die bei der Verbrennung von weißem Phosphor unter vermindertem Sauerstoff-Partialdruck entsteht. Die Struktur des P_4O_6-Moleküls kann man vom P_4-Tetraeder ableiten, wenn jede der sechs Tetraederkanten von einem O-Atom überbrückt wird (Abb. 27.9).

Phosphor(V)-oxid, P_4O_{10}, wird häufig Phosphorpentoxid genannt (basierend auf der empirischen Formel P_2O_5). Es ist das Reaktionsprodukt der Verbrennung von Phosphor (beliebige Modifikation) bei reichlicher Luftzufuhr. Das Oxid ist ein weißes Pulver, das bei 360 °C sublimiert. Die Molekülstruktur (Abb. 27.9) leitet sich von der P_4O_6-Struktur ab, wenn an jedes P-Atom ein weiteres O-Atom gebunden wird.

Phosphor(V)-oxid ist stark hygroskopisch und ein sehr wirksames Trocknungsmittel. Je nach Reaktionsbedingungen und der zugesetzten Menge Wasser werden viele verschiedene Phosphorsäuren erhalten. Von größter Bedeutung ist die **Orthophosphorsäure**, H_3PO_4, meist einfach Phosphorsäure genannt, die bei der vollständigen Hydrolyse des Oxids in stark exothermer Reaktion entsteht:

$$P_4O_{10} + 6\,H_2O \rightarrow 4\,H_3PO_4$$

Phosphor(V)-oxid kann wegen dieser Reaktion als entwässerte Phosphorsäure aufgefasst werden; es ist das Anhydrid der Phosphorsäure. Durch die Reaktion mit Wasser wird eine sehr reine Phosphorsäure technisch hergestellt („thermische Phosphorsäure"). Weniger rein, aber preiswerter ist die „Aufschlussphosphorsäure", die direkt aus Phosphat-Mineralien durch „Aufschluss" mit Schwefelsäure gewonnen wird:

$$Ca_3(PO_4)_2(s) + 3\,H_2SO_4(l) \rightarrow 2\,H_3PO_4(l) + 3\,CaSO_4(s)$$

Orthophosphorsäure ist eine farblose, kristalline Verbindung. Sie kommt in der Regel als 85 %ige Lösung in den Handel. Im Phosphorsäure-Molekül ist eine PO-Bindung etwas kürzer als die übrigen, weshalb sie meistens als Doppelbindung formuliert wird; sie ist aber als verkürzte, stark polare Bindung anzusehen (vgl. Abschnitt 9.7, S. 144). Im H_3PO_4-Molekül und den sich davon ableitenden Ionen sind die O-Atome tetraedrisch um das Phosphor-Atom angeordnet (Abb. 27.10).

Phosphorsäure ist eine dreiprotonige Säure, die in der ersten Dissoziationsstufe mittelstark ist. Sie ist kein wirkungsvolles Oxidationsmittel. Drei Reihen von Salzen leiten sich von Phosphorsäure ab:

Dihydrogenphosphate (primäre Phosphate), z. B. NaH_2PO_4
(Mono-)Hydrogenphosphate (sekundäre Phosphate), z. B. Na_2HPO_4
Phosphate (tertiäre Phosphate), z. B. Na_3PO_4

Phosphate sind wichtige Bestandteile in Düngemitteln. Phosphat-Mineralien sind zu schwerlöslich in Wasser und können nicht direkt zu diesem Zweck verwendet werden. Das besser lösliche Calciumdihydrogenphosphat ist für Düngezwecke geeignet; es wird aus Phosphat-Mineralien durch Reaktion mit Säuren erhalten. Die Mischung aus $Ca(H_2PO_4)_2$ und $CaSO_4$ wird „Superphosphat" genannt. Ein besseres Düngemittel ist das calciumsulfatfreie „Tripelsuperphosphat", das durch Reaktion mit Phosphorsäure hergestellt wird.

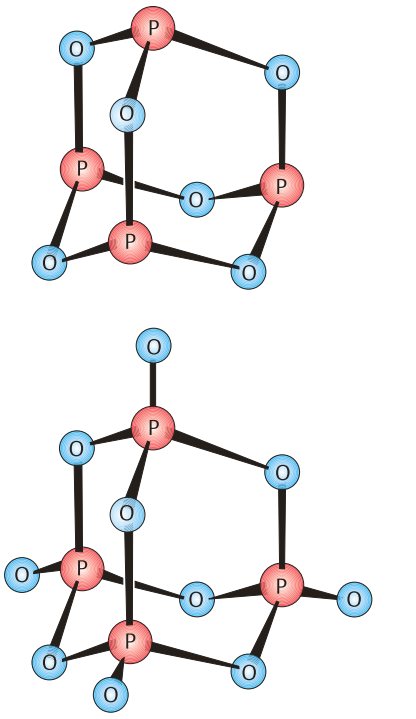


Abb. 27.9 Molekülstrukturen von P_4O_6 und von P_4O_{10}.

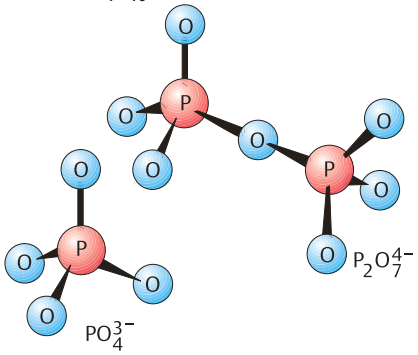
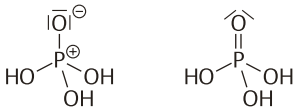


Abb. 27.10 Struktur des Phosphat- und des Diphosphat-Ions.



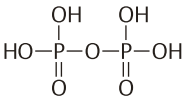
$$H_3PO_4(aq) \rightleftarrows H^+(aq) + H_2PO_4^-(aq)$$
$$H_2PO_4^-(aq) \rightleftarrows H^+(aq) + HPO_4^{2-}(aq)$$
$$HPO_4^{2-}(aq) \rightleftarrows H^+(aq) + PO_4^{3-}(aq)$$

$$Ca_3(PO_4)_2(s) + 2\,H_2SO_4(l) \rightarrow Ca(H_2PO_4)_2(s) + 2\,CaSO_4(s)$$
Superphosphat

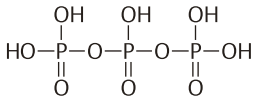
$$Ca_3(PO_4)_2(s) + 4\,H_3PO_4(l) \rightarrow 3\,Ca(H_2PO_4)_2(s)$$
Tripelsuperphosphat

$$Ca_3(PO_4)_2(s) + 4\,HNO_3(l) \rightarrow Ca(H_2PO_4)_2(s) + 2\,Ca(NO_3)_2(s)$$
Nitrophosphat

$$H_3PO_4 \xrightarrow{+NH_3} NH_4H_2PO_4 \xrightarrow{+NH_3} (NH_4)_2HPO_4$$



Diphosphorsäure $H_4P_2O_7$
(Pyrophosphorsäure)



Triphosphorsäure $H_5P_3O_{10}$

$$P_4O_{10}(s) + 4\,H_2O \rightarrow 2\,H_4P_2O_7(s)$$
Diphosphorsäure

$$2\,H_3PO_4(l) \xrightarrow{215\,^\circ C} H_4P_2O_7(l) + H_2O(g)$$
Diphosphorsäure

$$P_4O_{10}(s) + 2\,H_2O \xrightarrow{0\,^\circ C} H_4P_4O_{12}(s)$$
Tetrametaphosphorsäure

$$n\,H_3PO_4(l) \xrightarrow{325\,^\circ C} (HPO_3)_n(l) + n\,H_2O(g)$$
Polymetaphosphorsäure

$$2\,Na_2HPO_4(s) + NaH_2PO_4(s) \xrightarrow{400\,^\circ C} Na_5P_3O_{10}(s) + 2\,H_2O(g)$$

Ester = Verbindung aus einer Säure und einem Alkohol (R—OH, R = organischer Rest)

$$POCl_3 + 3\,ROH \rightarrow OP(OR)_3 + 3\,HCl$$
Phosphorsäureester (Organophosphat)
R = organischer Alkyl- oder Aryl-Rest

$$OP(OR)_3 + 3\,H_2O \rightarrow H_3PO_4 + 3\,ROH$$

$$P_4O_6(s) + 6\,H_2O \rightarrow 4\,H_3PO_3(aq)$$

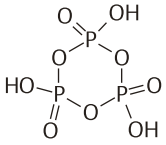
$$PCl_3(l) + 3\,H_2O \rightarrow H_3PO_3(aq) + 3\,H^+(aq) + 3\,Cl^-(aq)$$

Da auch Nitrate wichtige Bestandteile von Düngemitteln sind, erhält man ein sehr wirkungsvolles Düngemittel bei der Behandlung von Phosphat-Mineralien mit Salpetersäure („Nitrophosphat“). Wirkungsvoll sind auch Ammoniumdihydrogenphosphat, $NH_4H_2PO_4$, und Diammoniumhydrogenphosphat, $(NH_4)_2HPO_4$, die aus Phosphorsäure und Ammoniak hergestellt werden. Von allen phosphorhaltigen Endprodukten der chemischen Industrie ist $(NH_4)_2HPO_4$ dasjenige mit den größten Produktionsmengen.

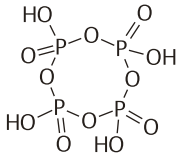
Kondensierte Phosphorsäuren oder **Polyphosphorsäuren** enthalten mehr als ein P-Atom pro Molekül. Diphosphorsäure und Triphosphorsäure sind Vertreter von Säuren der allgemeinen Formel

$$H_{n+2}P_nO_{3n+1}$$

Sie haben eine Kettenstruktur aus PO_4-Tetraedern, die über gemeinsame O-Atome verknüpft sind (Abb. 27.10). Mit zunehmendem Wert für n nähert sich die genannte allgemeine Formel der Zusammensetzung $(HPO_3)_n$; diese Formel wird für hochmolekulare, langkettige Polyphosphorsäuren angegeben, die Polymetaphosphorsäuren genannt werden. **Metaphosphorsäuren** $(HPO_3)_n$ mit Werten von $n = 3$ bis $n = 7$ haben Ringstruktur.



Trimetaphosphorsäure,
Cyclotriphosphorsäure $(HPO_3)_3$



Tetrametaphosphorsäure,
Cyclotetraphosphorsäure $(HPO_3)_4$

Polyphosphorsäuren können durch kontrollierte Zugabe von Wasser zu P_4O_{10} oder durch Wasserabspaltung („Kondensation“) beim Erhitzen von H_3PO_4 erhalten werden. Beim Stehen mit Wasser wandeln sich alle kondensierten Phosphorsäuren wieder in H_3PO_4 um. Von technischer Bedeutung ist die Herstellung von Natriumpolyphosphaten, vor allem Pentanatriumtriphosphat ($Na_5P_3O_{10}$), durch Erhitzen von Natriumdihydrogen- und Dinatriumhydrogenphosphat. Natriumpolyphosphate finden vielfach Anwendung, zum Beispiel zur Metallreinigung, in Waschmitteln und bei der Lebensmittelherstellung.

Phosphorsäureester entstehen aus Phosphortrichloridoxid und Alkoholen. Je nach den organischen Resten finden sie Einsatz als Flammschutzmittel, schwer entflammbare Öle, Weichmacher in Kunststoffen oder als Pestizide (Schädlingsbekämpfungsmittel). Die Wirkung als Pestizide beruht auf ihrer toxischen Wirkung auf das Nervensystem von Insekten. Da sie hydrolyseempfindlich sind, haben sie im Freien nur begrenzte Haltbarkeit. Ester, in denen nur eine oder zwei der OH-Gruppen der Ortho-, Di- oder Triphosphorsäure durch Alkohol-Reste ersetzt sind, haben essentielle Bedeutung bei biochemischen Prozessen. So sind die Träger der Erbinformation, die Nucleinsäuren, Phosphorsäurediester (s. Abschnitt 34.7, S. 576), und die für den Energiehaushalt der Zellen maßgeblichen Verbindungen Adenosintriphosphat und -diphosphat (ATP und ADP) sind Monoester der Tri- bzw. Diphosphorsäure (s. Abschnitt 34.10, S. 587).

Phosphorige Säure, H_3PO_3, ist eine Oxosäure, in der Phosphor mit der Oxidationszahl +III vorliegt. Sie kann aus P_4O_6 und kaltem Wasser oder durch Hydrolyse von PCl_3 hergestellt werden. Auch kondensierte phosphorige Säuren sind herstellbar.

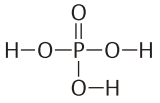
Obwohl das H_3PO_3-Molekül über drei Wasserstoff-Atome verfügt, handelt es sich um eine zweiprotonige Säure, die besser als $HPO(OH)_2$ zu formulieren ist. Die Salze NaH_2PO_3 und Na_2HPO_3 sind bekannt, aber eine Verbindung Na_3PO_3 lässt sich nicht herstellen. Ester der Phosphorigen Säure, $P(OR)_3$, mit drei organischen Resten können dagegen hergestellt werden.

In der **Unterphosphorigen Säure** (Hypophosphorige Säure, H_3PO_2) hat Phosphor die Oxidationszahl +I. Lösungen ihrer Salze entstehen, wenn weißer Phosphor mit Alkalimetallhydroxid-Lösungen gekocht wird. Die Säure selbst ist aus Bariumhypophosphit und Schwefelsäure zugänglich. Sie bildet farblose Kristalle und ist nur eine einprotonige Säure.

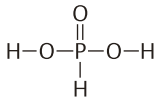
$$P_4(s) + 3\,OH^-(aq) + 3\,H_2O \rightarrow PH_3(g) + 3\,H_2PO_2^-(aq)$$

$$Ba^{2+}(aq) + 2\,H_2PO_2^-(aq) + 2\,H^+ + SO_4^{2-}(aq) \rightarrow BaSO_4(s) + 2\,H_3PO_2(aq)$$

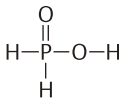
Die Zahl der Protonen, die von Phosphorsäure (3), Phosphoriger Säure (2) und Unterphosphoriger Säure (1) abgegeben werden können, hängt mit ihren Molekularstrukturen zusammen (siehe nebenstehende Formeln, in denen die stark polaren Bindungen als Doppelbindungen formuliert sind). Nur H-Atome, die an O-Atome gebunden sind, haben sauren Charakter; diejenigen, die an das Phosphor-Atom gebunden sind, dissoziieren nicht in wässriger Lösung.



Phosphorsäure



Phosphorige Säure, Phosphonsäure



Unterphosphorige Säure, Phosphinsäure

Alle Normalpotenziale zur Reduktion von Phosphorsäuren haben negative Werte. Die Phosphorsäuren haben demnach keine nennenswerten oxidierenden Eigenschaften. H_3PO_3, H_3PO_2 und ihre Salze sind starke Reduktionsmittel und werden leicht zu Phosphorsäure oder Phosphat-Ionen oxidiert. Mit Ausnahme des HPO_3^{2-}-Ions in basischer Lösung neigen alle Spezies der mittleren Oxidationszahlen zum Disproportionieren; PH_3 ist eines der Produkte der Disproportionierungsreaktionen.

27.11 Oxide und Oxosäuren von Arsen, Antimon und Bismut

Beim Erhitzen von Arsen, Antimon oder Bismut an Luft bilden sich die Oxide mit der Oxidationszahl +III des Elements: As_4O_6, Sb_4O_6 und Bi_2O_3. Der allgemeinen Tendenz im Periodensystem entsprechend, nimmt die Basizität der Oxide in der angegebenen Reihenfolge zu.

As_4O_6 („Arsenik“) ist das sauerste der drei Oxide. Seine wässrige Lösung reagiert schwach sauer wegen der Bildung von Arseniger Säure, H_3AsO_3, die in reiner Form nicht isolierbar ist. Beim Lösen von Arsen(III)-oxid in Lösungen von Basen werden Arsenite erhalten (mit den Anionen $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$ oder AsO_3^{3-}). Arsen(III)-oxid besteht aus As_4O_6-Molekülen, die genauso wie P_4O_6-Moleküle aufgebaut sind. Man kennt auch eine polymere Modifikation mit Schichtenstruktur („Claudetit“). Arsen(III)-oxid und andere Arsen-Verbindungen wirken stark giftig.

Antimon(III)-oxid (Sb_4O_6) ist amphoter. Es löst sich nicht in Wasser, aber sowohl in Säuren wie in Basen. Dabei entstehen Lösungen von Sb^{3+}- oder SbO^+-Salzen bzw. von Antimoniten mit dem Anion $Sb(OH)_4^-$.

$$Sb_4O_6(s) + 12\,H^+ \rightarrow 4\,Sb^{3+}(aq) + 6\,H_2O$$

$$Sb_4O_6(s) + 4\,OH^- + 6\,H_2O \rightarrow 4\,Sb(OH)_4^-(aq)$$

Bismut(III)-oxid zeigt nur basische Eigenschaften. Es löst sich nicht in Wasser oder Lösungen von Basen, aber in Säuren (Bildung von Bi^{3+}- oder BiO^+-Salzen). Bei Zusatz von $OH^-(aq)$ zur Lösung eines Bi^{3+}-Salzes fällt $Bi(OH)_3$ aus; es ist das einzige echte Hydroxid eines Elements der 5. Hauptgruppe.

Arsen(V)- und Antimon(V)-oxid haben polymere Strukturen. Durch Oxidation von Arsen(III)-oxid mit Salpetersäure wird Arsensäure erhalten, die als $H_3AsO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ isoliert werden kann; durch Erhitzen kann sie zu As_2O_5 dehydratisiert werden. As_2O_5 ist auch aus As oder As_2O_3 und Sauerstoff unter Druck zugänglich; Sauerstoff unter Druck ist ebenfalls notwendig, um Sb_2O_5 herzustellen. Die Oxide haben keine basischen Eigenschaften. Arsensäure ist eine dreiprotonige Säure, die in vieler Hinsicht der Phosphorsäure ähnlich ist, jedoch oxidierende Eigenschaften hat; auch die Arsenate sind den entsprechenden Phosphaten ähnlich. Antimonate sind dagegen anders aufgebaut, ihr Anion ist das Hexahydroxidoantimonat $Sb(OH)_6^-$, das isoelektronisch zur Tellursäure $Te(OH)_6$ ist. $NaSb(OH)_6$ ist eines der wenigen schwerlöslichen Natrium-Salze.

Bismut(V)-oxid ist bislang nicht in reiner Form hergestellt worden; es ist instabil und spaltet leicht Sauerstoff ab.

27.12 Verwendung der Elemente der 5. Hauptgruppe

Gesellschaft Deutscher Chemiker

Justus von Liebig
* 1803 Darmstadt
† 1873 München
Begründer der Agrikulturchemie und Wegbereiter der Organischen Chemie

Stickstoff. Elementarer Stickstoff wird in erster Linie für die Ammoniak-Synthese benötigt. Da Stickstoff ziemlich reaktionsträge ist, wird er als Inertgas benutzt, wenn eine sauerstofffreie Atmosphäre benötigt wird. Dies ist bei vielen chemischen und metallurgischen Prozessen der Fall. Auch bei der Verarbeitung und Verpackung von Nahrungsmitteln (z. B. Kaffee) muss oft Sauerstoff ausgeschlossen werden, damit diese nicht verderben. Flüssiger Stickstoff dient als Kühlmittel für tiefe Temperaturen bei chemischen und physikalischen Prozessen und zur Herstellung und beim Transport von tiefgefrorenen Nahrungsmitteln.

Nitride, die sehr hohe Schmelzpunkte haben, sehr hart, chemisch widerstandsfähig und elektrisch leitend sind, kommen aufgrund dieser Eigenschaften zum Einsatz. Sie dienen als Hochtemperatur-Werkstoffe (z. B. Tiegel), Schleifmittel und Schneidewerkzeuge.

Die Hauptmenge des erzeugten Ammoniaks wird zu Salpetersäure und zu Düngemitteln weiterverarbeitet. Düngemittel enthalten verschiedene Ammonium-Salze und Nitrate, insbesondere

NH_4NO_3 $(NH_4)_2SO_4$ $NH_4H_2PO_4$
$(NH_4)_2HPO_4$ KNO_3

Aus Ammoniak wird auch Hydrazin hergestellt, das als Reduktionsmittel in der chemischen Industrie und bei der Kunststoffherstellung von Bedeutung ist. Weitere Verbindungen, zu deren Synthese Ammoniak benötigt wird, sind Harnstoff ($OC(NH_2)_2$, als Düngemittel und zur Kunstharzherstellung) sowie zahlreiche organische Verbindungen (Farbstoffe, Medikamente u. a.). Bei der Synthese von Natriumcarbonat nach dem Solvay-Verfahren wird Ammoniak benötigt (S. 458).

Salpetersäure wird zur Herstellung von Nitraten, vor allem für Düngemittel, und von Sprengstoffen benötigt. Sprengstoffe, wie Nitroglycerin und Trinitrotoluol (TNT), werden aus bestimmten organischen Substanzen durch Reaktion mit Salpetersäure erhalten (S. 508, 519). Auch Ammoniumnitrat wird als Sprengstoff verwendet.

Phosphor. Elementarer Phosphor wird überwiegend zur Herstellung von Phosphor(V)-oxid, von reiner Phosphorsäure und von Phosphaten verwendet. In kleinerer Menge dient er zur Herstellung von Streichhölzern und Feuerwerkskörpern. Metallphosphide und Phosphor werden bei der Stahlgewinnung benötigt.

Die Hauptmenge von Phosphor(V)-oxid wird zu Phosphorsäure und deren Derivaten weiterverarbeitet. Das Oxid selbst dient als Trocknungsmittel und zur Wasserabspaltung bei Reaktionen der organischen Chemie.

Die bedeutendste Produktklasse, die aus Phosphorsäure hergestellt wird, sind Düngemittel. Die Säure wird in der Nahrungsmittelverarbeitung und bei der Metallbehandlung („Phosphatieren“ von Eisen als Korrosionsschutz) eingesetzt.

Phosphate kommen als Düngemittel, in Wasch- und Reinigungsmitteln, als Futterzusatzstoffe, in Medikamenten und in der Nahrungsmittelverarbeitung zur Anwendung. Ammoniumphosphat dient als Flammschutzmittel für Textilien. Phosphortrichlorid ist Ausgangsstoff zur Synthese von Pflanzenschutzmitteln und von $POCl_3$, das ebenfalls zu Pflanzenschutzmitteln weiterverarbeitet wird. Phosphor(V)-sulfid (P_4S_{10}) dient dem gleichen Zweck. Phosphorpentachlorid wird als Chlorierungsmittel in der organischen Chemie verwendet.

Arsen, Antimon und Bismut und ihre Verbindungen haben eine wesentlich geringere Bedeutung. Mit den Elementen wird eine Reihe von Legierungen hergestellt. Antimon und Bismut dehnen sich beim Erstarren der Schmelze aus und dringen in alle Ritzen einer Form ein; deshalb dienten ihre Legierungen einst als „Letternmetall“ zur Herstellung von Lettern für den Buchdruck. Niedrigschmelzende Antimon- und Bismut-Legierungen dienen als Verschlüsse für Sprinkleranlagen und von Sicherheitsventilen für Kessel, als Lötmetall und für elektrische Sicherungen. Arsen dient zur Härtung in Kupfer- und Blei-Legierungen. Antimon(III)-oxid dient als „Läuterungsmittel“ bei der Glasherstellung (es beschleunigt die Freisetzung von Gasblasen in der Glasschmelze). Manche Arsen-Verbindungen werden in Giften zur Bekämpfung von Insekten und Nagetieren verwendet. Galliumarsenid ist ein wichtiger Halbleiter. Bi_2Te_3 wird als Thermoelektrikum eingesetzt (Abschnitt 26.11, S. 401).

Übungsaufgaben

(Lösungen s. S. 653)

27.1 Warum existieren N_2 und O_2 in der Luft nebeneinander anstelle von NO?

27.2 1,2-Diaminoethan ($H_2N{-}CH_2{-}CH_2{-}NH_2$) hat einen Siedepunkt von 117 °C und Propylamin ($H_3C{-}CH_2{-}CH_2{-}NH_2$) einen von 49 °C. Wie kann man den Unterschied der Siedepunkte erklären, obwohl beide Verbindungen etwa die gleiche Molekülgestalt und -masse haben?

27.3 Warum ist der Siedepunkt von NH_3 hoch im Vergleich zu den Siedepunkten von PH_3, AsH_3 und SbH_3?

27.4 Formulieren Sie die Gleichungen für die Reaktionen von Salpetersäure mit:

a. Cu
b. Zn
c. P_4O_{10}
d. NH_3
e. $Ca(OH)_2$

27.5 Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen für die thermische Zersetzung von:

a. NH_4NO_3
b. $NaNO_3$
c. $Pb(NO_3)_2$
d. NaN_3
e. NO_2

27.6 Formulieren Sie die Gleichungen für die Reaktionen von HCl mit:

a. N_2H_4
b. H_2NOH
c. $NaNO_2$
d. NH_3
e. HNO_3

27.7 Erstellen Sie eine Liste der Stickstoffoxide mit deren Konstitutionsformeln und je einer Reaktionsgleichung zu ihrer Herstellung.

27.8 Geben Sie Verbindungen an, die isoelektronisch sind zum:

a. NO^+-Ion
b. NO_2^+-Ion
c. NO_2^--Ion

27.9 In einem Düngemittel darf der Anteil von reinem Ammoniumnitrat nicht größer als 80 % sein. Warum kann ein höherer NH_4NO_3-Gehalt gefährlich sein?

27.10 Zeichnen Sie die Valenzstrichformeln (gegebenenfalls mesomere Grenzstrukturen) für:

a. N_2F_4
b. *cis*-N_2F_2
c. *trans*-N_2F_2
d. NO_3^-
e. HN_3
f. ONCl

27.11 Formulieren Sie die Gleichungen für die Reaktionen von Wasser mit:

a. PCl_3
b. PCl_5
c. Ca_3P_2
d. $H_4P_2O_7$
e. P_4O_6
f. PH_4I
g. $SbCl_3$
h. As_2O_5

27.12 Zeichnen Sie Konstitutionsformeln für:

a. PCl_4^+
b. $SbCl_5$
c. $Sb(OH)_6^-$
d. Sb_4O_6
e. AsF_6^-

27.13 Welche sind die Säureanhydride von:

a. $H_4P_2O_7$
b. H_3PO_3
c. H_3AsO_4

27.14 Formulieren Sie die Gleichungen für die Reaktion von Sauerstoff mit:

a. As
b. P_4
c. Sb_2S_3

28 Kohlenstoff, Silicium und Bor

Übersicht

28.1 Allgemeine Eigenschaften der Elemente der 4. Hauptgruppe · *425*

28.2 Die Strukturen der Elemente der 4. Hauptgruppe · *427*

28.3 Vorkommen, Gewinnung und Verwendung von Kohlenstoff und Silicium · *429*

28.4 Carbide, Silicide und Silane · *431*

28.5 Oxide und Oxosäuren des Kohlenstoffs · *433*

28.6 Siliciumdioxid und Silicate · *434*

28.7 Schwefel- und Stickstoff-Verbindungen des Kohlenstoffs · *437*

28.8 Allgemeine Eigenschaften der Elemente der 3. Hauptgruppe (Gruppe 13) · *437*

28.9 Elementares Bor · *438*

28.10 Bor-Verbindungen · *439*

28.11 Borane (Borhydride) · *440*

Übungsaufgaben · *441*

Schlüsselworte (s. Glossar)

Diamant
Graphit
Fulleren
Kohlenstoff-Nanoröhre

Boudouard-Gleichgewicht
Sauerstoff-Kohlendioxid-Zyklus
Photosynthese

Carbonyl

Silan
Zintl-Phase
Alumosilicat
Zeolith
Ionenaustauscher

Pseudohalogenid

Boran
Mehrzentrenbindung

Zusammenfassung

Von den Elementen der 4. Hauptgruppe sind *Kohlenstoff* und *Silicium Nichtmetalle*, obwohl sich Silicium in seinen physikalischen Eigenschaften wie ein Halbmetall verhält. Kohlenstoff bildet eine außerordentlich große Zahl von Verbindungen, weil C-Atome in beliebiger Vielfalt zu Ketten und Ringen zusammengeknüpft werden können und außerdem Mehrfachbindungen eingehen können. *Diamant* hat eine Raumnetzstruktur, *Graphit* eine Schichtenstruktur; die Strukturen erklären die Eigenschaften dieser Kohlenstoff-Modifikationen. *Fullerene* bestehen aus käfigartigen Molekülen aus C-Atomen; das Wichtigste ist das Buckminsterfulleren, C_{60}. In *Kohlenstoff-Nanoröhren* sind graphitartige Schichten zu Röhren geschlossen. Die Strukturen von Silicium und Germanium entsprechen der des Diamants. Kohlenstoff in verschiedenen Formen findet vielfältige Anwendung. Zur Herstellung von Halbleitern wird reinstes Silicium benötigt.

Einlagerungscarbide haben sehr hohe Schmelzpunkte und sind chemisch widerstandsfähig. *Salzartige Carbide* und *Silicide* reagieren mit Wasser unter Bildung von Kohlenwasserstoffen bzw. Silanen. *Silane* (Si_nH_{2n+2}) entsprechen den *Alkanen* (C_nH_{2n+2}). *Zintl-Phasen* sind Halbleiter, in denen wie z. B. bei CaSi eine Anionenteilstruktur vorhanden ist, die den normalen Valenzregeln gehorcht.

Je nach Temperatur und angebotener Sauerstoffmenge verbrennt Kohlenstoff zu *Kohlenmonoxid* oder *Kohlendioxid*. Das *Boudouard-Gleichgewicht* $C + CO_2 \rightleftarrows 2\ CO$ liegt bei 400 °C auf der linken, bei 1000 °C auf der rechten Seite. Während CO und CO_2 aus Molekülen bestehende Gase sind, bildet *Siliciumdioxid* eine Raumnetzstruktur; es kommt in mehreren Modifikationen vor. Die *Kieselsäure* H_4SiO_4 ist nur in sehr verdünnter Lösung stabil; durch Kondensationsreaktionen bildet sich daraus Kieselgel. *Silicate* kommen mit einer großen Strukturvielfalt als Minerale vor. Man unterscheidet Insel-, Ring-, Ketten-, Band-, Schicht- und Gerüstsilicate. *Zeolithe* sind Gerüstsilicate mit großen Hohlräumen, in denen Fremdmoleküle reversibel eingelagert werden können; sie wirken als *Ionenaustauscher* und dienen als Katalysatoren. *Cyanide* sind die Salze der Blausäure (HCN); Cyanide, Cyanate und Thiocyanate sind *Pseudohalogenide*.

Bor ist das einzige Nichtmetall der 3. Hauptgruppe. Es hat eine einmalige Struktur, in der *ikosaedrische* B_{12}*-Gruppen* vorkommen. Mit Metallen bildet Bor *Boride*, mit Stickstoff Bornitrid (BN) und mit Halogenen Trihalogenide. Die *Trihalogenide* sind starke Lewis-Säuren. Borsäure, $B(OH)_3$, ist eine schwache, einprotonige Säure. *Borate* können vielfältige Strukturen haben; manche davon kommen in der Natur vor. Beim Erhitzen von Borsäure entsteht Metaborsäure (HBO_2) und schließlich Boroxid (B_2O_3). In *Boranen* treten wie im elementaren Bor *Mehrzentrenbindungen* auf. Die meisten Borane entsprechen einer der Formeln B_nH_{n+4} oder B_nH_{n+6}; das einfachste ist das Diboran, B_2H_6.

Die 4. Hauptgruppe (oder Gruppe 14) des Periodensystems umfasst die Elemente Kohlenstoff, Silicium, Germanium, Zinn und Blei. Die Zahl der Kohlenstoff-Verbindungen übersteigt bei weitem die Zahl der Verbindungen jedes anderen Elements, ausgenommen Wasserstoff. Es sind über hundertmal mehr Kohlenstoff-Verbindungen als kohlenstofffreie Verbindungen bekannt. Die Chemie der Kohlenstoff-Verbindungen, die meist auch Wasserstoff enthalten, ist Gegenstand der organischen Chemie (Kapitel 31–33). Die Chemie von Zinn und Blei wird im Abschnitt 29.9 (S. 464) behandelt.

28.1 Allgemeine Eigenschaften der Elemente der 4. Hauptgruppe

Der Übergang vom nichtmetallischen zum metallischen Charakter bei zunehmender Ordnungszahl, der bei den Elementen der 5. Hauptgruppe zu verzeichnen ist, tritt auch in der 4. Hauptgruppe auf. Kohlenstoff ist ein Nichtmetall (wenn auch Graphit ein elektrischer Leiter ist). In seinen chemischen Eigenschaften verhält sich Silicium wie ein Nichtmetall; die physikalischen Eigenschaften des Elements entsprechen dagegen eher denen eines Halbmetalls. Germanium ist ein Halbmetall; es ist einem Metall ähnlicher als einem Nichtmetall. Zinn und Blei sind Metalle, obwohl es in chemischer Hinsicht noch einige Parallelen zu den Nichtmetallen gibt (die Oxide und Hydroxide sind zum Beispiel amphoter).

Im elementaren Kohlenstoff werden die Atome in einem ausgedehnten Netzwerk durch kovalente Bindungen zusammengehalten (s. Abschnitt 28.2, S. 427). Um diese Bindungen aufzubrechen, ist ein großer Energiebetrag aufzuwenden; Kohlenstoff hat deshalb den höchsten Schmelz- und Siedepunkt der Elemente in dieser Gruppe (Tab. 28.1). Beim Übergang zu den schwereren Elementen nimmt der kovalente Charakter der Bindungen ab, und die für Metalle typischen Bindungskräfte (s. Abschnitt 9.9, S. 146) gewinnen an Bedeutung. Parallel dazu nehmen die Schmelz- und Siedepunkte vom Kohlenstoff zum Blei hin ab, die elektrische Leitfähigkeit nimmt zu (Tab. 28.1).

Die Elektronegativitäten der Elemente der 4. Hauptgruppe sind nicht besonders hoch (Tab. 28.1). Die Bildung von vierfach negativ geladenen Anionen mit Edelgaskonfiguration ist nicht ohne weiteres möglich (siehe jedoch Abschnitt 28.4, S. 431). Andererseits sind die Ionisierungsenergien zur Abspaltung von allen vier Valenzelektronen außerordentlich hoch (Tab. 28.1), so dass auch keine Kationen mit vier positiven Ladungen gebildet werden können. Germanium, Zinn und Blei können jedoch zweifach positive Kationen mit der Elektronenkonfiguration s^2 in der Valenzschale bilden. Von den entsprechenden Verbindungen sind allerdings nur einige wenige mit Pb^{2+} als Ionenverbindun-

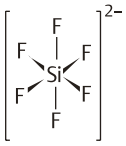
Tab. 28.1 Einige Eigenschaften der Elemente der 4. Hauptgruppe.

	Kohlenstoff[a]	Silicium	Germanium	Zinn[b]	Blei
Schmelzpunkt /°C	3750[c,e]	1414	938	232	327
Siedepunkt /°C	3825[d,e]	2365	2700	2602	1751
Kovalenzradius /pm	77	117	122	141	154
Ionisierungsenergie /(kJ mol^{-1})					
erste	1086	787	762	709	716
zweite	2352	1577	1537	1412	1450
dritte	4620	3232	3302	2943	3082
vierte	6223	4356	4411	3930	4083
Elektronegativität	2,6	1,9	2,0	2,0	2,3
elektrische Leitfähigkeit /(S · cm^{-1})	ca. 10^{-15}	ca. 0,02	ca. 0,02	$9{,}1 \cdot 10^4$	$5{,}0 \cdot 10^4$

[a] Diamant
[b] β-Zinn
[c] bei 12,7 MPa
[d] Sublimationspunkt
[e] Graphit (Diamant wandelt sich bei ~1500 °C in Graphit um)

gen anzusehen (z. B. PbF_2, $PbCl_2$); in den Zinn(II)- und Germanium(II)-Verbindungen überwiegt der kovalente Charakter der Bindungen. Germanium(II)-Verbindungen sind ziemlich instabil gegen Disproportionierung.

In der Mehrzahl der Verbindungen der Elemente der 4. Hauptgruppe liegen kovalente Bindungen vor. Durch die Bildung von vier kovalenten Bindungen wird eine Elektronenkonfiguration erreicht, die der des folgenden Edelgases entspricht. Im Falle des Kohlenstoffs ist damit die Maximalzahl der möglichen kovalenten Bindungen ausgeschöpft. Die Atome der übrigen Elemente können jedoch mehr als vier Bindungen eingehen. Die Ionen



Hexafluoridosilicat(2–)

SiF_6^{2-} $SnBr_6^{2-}$ $PbCl_6^{2-}$
$GeCl_6^{2-}$ $Sn(OH)_6^{2-}$

haben eine oktaedrische Struktur.

Kohlenstoff zeichnet sich durch seine besondere Fähigkeit aus, Verbindungen zu bilden, in denen viele Kohlenstoff-Atome miteinander zu Ketten oder Ringen verbunden sind. Auch andere Elemente besitzen diese Fähigkeit, jedoch in weit geringerem Maße. Die Vielzahl der organischen Verbindungen geht auf diese Eigenschaft des Kohlenstoffs zurück.

Die Tendenz, Atome desselben Elements direkt miteinander zu verknüpfen, nimmt in der 4. Hauptgruppe mit zunehmender Ordnungszahl deutlich ab. Die Hydride mit der allgemeinen Zusammensetzung E_nH_{2n+2} illustrieren diese Tendenz (E steht für ein beliebiges Element der 4. Hauptgruppe). Im Falle des Kohlenstoffs scheint es keine Grenzen zu geben, wie viele Kohlenstoff-Atome zu Ketten verknüpft werden können; die Zahl der bekannten Kohlenwasserstoffe ist außerordentlich groß. Abgesehen von einigen polymeren Siliciumhydriden sind Si_6H_{14}, Ge_9H_{20}, Sn_2H_6 und PbH_4 die kompliziertesten Hydride der übrigen Elemente. Die Bindungsenergie für eine C—C-Einfachbindung (347 kJ/mol) ist erheblich größer als die für eine Si—Si- (226 kJ/mol), Ge—Ge- (188 kJ/mol) oder Sn—Sn-Bindung (151 kJ/mol).

Außerdem ist eine C—C-Bindung etwa so stark wie die Bindung von einem C-Atom mit einem Atom eines anderen Elements. Typische Werte für Bindungsenergien sind:

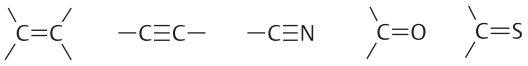
C—C 347 kJ/mol	C—O 335 kJ/mol
C—H 414 kJ/mol	C—Cl 326 kJ/mol

Dagegen ist eine Si—Si-Bindung deutlich schwächer als die Bindung eines Si-Atoms mit einem Atom von manchem anderen Element, wie die folgenden Bindungsenergien erkennen lassen:

Si—Si 226 kJ/mol	Si—O 368 kJ/mol
Si—H 328 kJ/mol	Si—Cl 391 kJ/mol

Silicium hat somit eine größere Tendenz dazu, sich mit anderen Elementen zu verbinden als Verbindungen mit Si—Si-Bindungen zu bilden.

Eine weitere Eigenschaft des Kohlenstoffs, die bei den anderen Elementen der 4. Hauptgruppe nur sehr gering ausgeprägt ist, ist die Fähigkeit, Mehrfachbindungen einzugehen. Folgende Atomgruppen kommen häufig vor:



28.2 Die Strukturen der Elemente der 4. Hauptgruppe

Elementarer Kohlenstoff tritt in den kristallinen Modifikationen Diamant und Graphit auf.

Diamant besteht aus einer Raumnetzstruktur, in der jedes Kohlenstoff-Atom mit vier anderen Kohlenstoff-Atomen kovalent verknüpft ist (Abb. 28.1). Den Kohlenstoff-Atomen kann die Hybridisierung sp^3 zugeschrieben werden; sämtliche Valenzelektronen sind an kovalenten Bindungen beteiligt. Dementsprechend ist Diamant extrem hart, hat einen sehr hohen Schmelzpunkt und leitet den elektrischen Strom nicht.

Das Netzwerk der Kohlenstoff-Atome im Diamant kann als ein System von dreidimensional verknüpften, gewellten Sechsecken beschrieben werden (Abb. 28.1a); die Sechsecke sind von der gleichen Art wie in der Verbindung Cyclohexan (C_6H_{12}) in der sogenannten Sesselkonformation (S. 498). Insgesamt ist die Struktur kubisch; die Elementarzelle ist kubisch-flächenzentriert, mit C-Atomen in den Ecken und den Flächenmitten sowie in den Mitten von vier der acht Achtelwürfel der Zelle (Abb. 28.1b). Die Struktur ist die gleiche wie die von Zinkblende, ZnS, wenn alle Zn- und S-Atome durch C-Atome ersetzt werden (Abschnitt 12.4, Abb. 12.17; S. 190).

Graphit. Während Diamant ein hartes, farbloses und transparentes Material ist, ist Graphit ein weicher, schwarzer Festkörper mit einem gewissen metallischen Glanz. Ein Graphit-Kristall ist aus ebenen Schichten aufgebaut, in denen regelmäßige Sechsecke aus Kohlenstoff-Atomen in der Art einer Bienenwabe verknüpft sind (Abb. 28.2). Die parallel gestapelten Schichten werden nur durch relativ schwache London-Kräfte zusammengehalten. Der kürzeste Abstand zwischen Kohlenstoff-Atomen aus zwei benachbarten Schichten beträgt 335 pm, während miteinander verbundene Kohlenstoff-Atome innerhalb einer Schicht nur 141,5 pm weit voneinander entfernt sind. Die Schichten lassen sich leicht gegenseitig verschieben; deshalb ist Graphit weich und als Schmiermittel verwendbar. Graphit (2,3 g/cm^3) hat eine geringere Dichte als Diamant (3,5 g/cm^3).

Eine einzelne Schicht aus der Graphit-Struktur wird Graphen-Schicht genannt. In einer Schicht ist jedes Kohlenstoff-Atom an drei andere Kohlenstoff-Atome gebunden, und alle Bindungen sind völlig gleichartig. Die C—C-Bindungslänge im Graphit (141,5 pm) ist kürzer als im Diamant (154 pm) und zeigt einen Mehrfachbindungsanteil an. Die Bindungsverhältnisse in der Schicht können durch mesomere Grenzformeln wiedergegeben werden (Abb. 28.3), wobei jeder Bindung eine Bindungsordnung von 1⅓ zukommt.

Im Modell der Orbitale bildet jedes C-Atom im Graphit drei σ-Bindungen mit drei C-Atomen unter Verwendung von sp^2-Hybridorbitalen. Dem Winkel von 120° zwischen diesen Hybridorbitalen entsprechend, resultiert die planare Schicht von Sechsecken. Zu den σ-Bindungen trägt jedes C-Atom drei Valenzelektronen bei. Das vierte Valenzelektron ist daran nicht beteiligt; es gehört zu einem *p*-Orbital, das senkrecht zur Schicht orientiert ist (Abb. 28.4). Das *p*-Orbital eines C-Atoms überlappt mit den *p*-Orbitalen der drei ihm nächsten C-Atome. Insgesamt entsteht dabei ein ausgedehntes, delokalisiertes π-Bindungssystem, das sich über die gesamte Schicht erstreckt, und zu dem jedes C-Atom mit einem Elektron beiträgt. Die Situation ist ähnlich wie bei den delokalisierten π-Bindungen in einer langen Kette von Atomen (Abschnitt 9.6, S. 143), jedoch auf zwei Dimensionen ausgedehnt. Alle π-Molekülorbitale gehören zu einem *Energieband*, das zur Hälfte besetzt ist. Wegen der zweidimensionalen Verknüpfung in den hexagonalen Schichten gibt es keine Peierls-Verzerrung wie beim Polyacetylen; Verkürzung von Bindungen in einer Richtung (einer der Grenzformeln von Abb. 28.3 entsprechend) würde nur für ca. ⅓ der

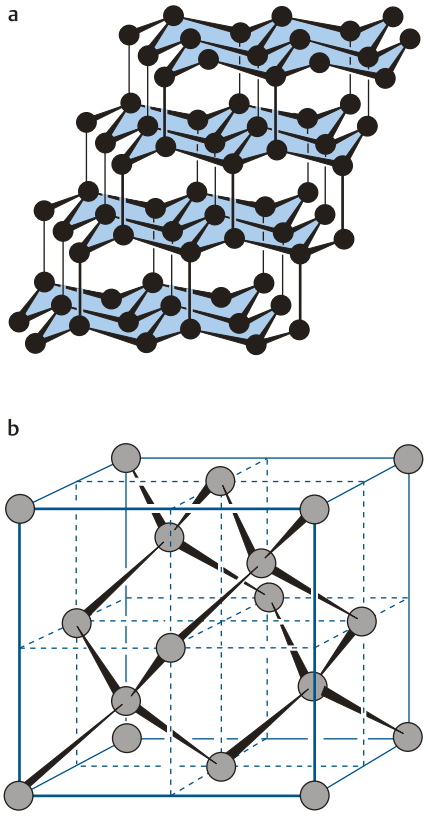


Abb. 28.1 Diamant.
a Ausschnitt aus der Struktur.
b Elementarzelle.

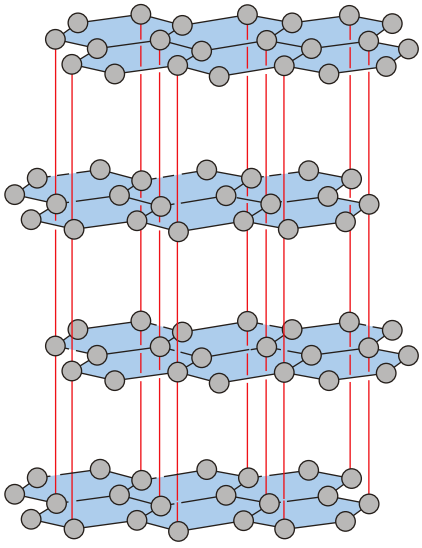


Abb. 28.2 Anordnung der Atome in einem Graphit-Kristall.

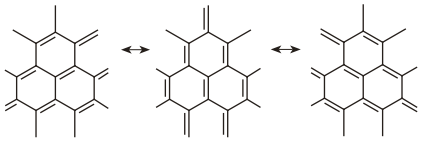


Abb. 28.3 Mesomere Grenzformeln für einen Ausschnitt aus einer Graphit-Schicht. Jede Ecke symbolisiert ein C-Atom.

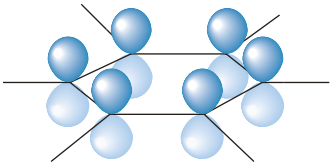


Abb. 28.4 Schematische Darstellung der Bildung des delokalisierten π-Bindungssystems in einem Graphit-Fragment (schwarze Linien repräsentieren σ-Bindungen).

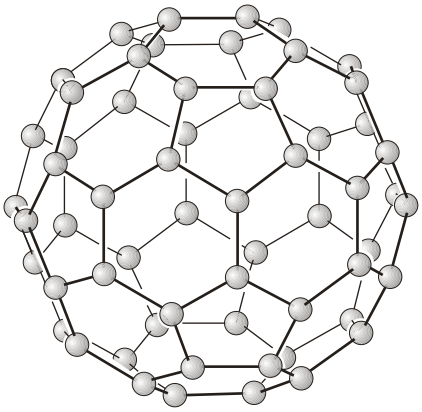


Abb. 28.5 Anordnung der Atome im Buckminsterfulleren-Molekül C_{60}.

Valenzelektronen einen Energiegewinn bringen, der mit Energieaufwand für die restlichen Elektronen erkauft werden müsste. Wie bei allen Strukturen mit teilweise besetzten Bändern tritt metallische elektrische Leitfähigkeit auf) (vgl. Abschnitt 9.9, S. 146). Die Leitfähigkeit ist *anisotrop*, d. h. ungleich in unterschiedlichen Richtungen: parallel zu den Schichten ist die Leitfähigkeit groß, senkrecht dazu ist sie gering.

Zwischen die Graphen-Schichten im Graphit können Atome von Alkalimetallen wie Lithium oder Kalium eingelagert werden (Graphit-Einlagerungs- oder Intercalationsverbindungen). Die Valenzelektronen der Metall-Atome werden in das Energieband der π-Elektronen aufgenommen.

Je nach den Herstellungsbedingungen kann Kohlenstoff mehr oder weniger gut graphitartig kristallin sein. Manche Koksarten („Retortenkoks", „Petrolkoks"), Pyrokohlenstoff und Aktivkohlen sind mikrokristallin. In anderen Koksarten und im Ruß ist die Graphitstruktur stark gestört; kleinere Bruchstücke von Graphenschichten sind regellos orientiert, wobei an den Kanten der Schichtstücke Wasserstoff-Atome oder OH-Gruppen gebunden sein können.

Fullerene sind Modifikationen des Kohlenstoffs, die aus käfigartigen Molekülen bestehen. Obwohl sie in jeder rußenden Flamme vorkommen, ist erst seit 1990 ein brauchbares Syntheseverfahren bekannt: Kohlenstoff aus Graphit-Elektroden wird mit einem elektrischen Lichtbogen in einer kontrollierten Helium-Atmosphäre verdampft; der Dampf wird sofort an einer gekühlten Fläche kondensiert. Das Kondensat besteht in der Hauptsache aus C_{60}-Molekülen, außerdem sind C_{70} und in geringerer Menge noch größere Moleküle vorhanden. C_{60}, genannt *Buckminsterfulleren*, ist in Benzol mit magentaroter Farbe löslich und kann daraus kristallisiert werden. Das C_{60}-Molekül hat die Gestalt eines Fußballs mit einem Muster aus 12 Fünf- und 20 Sechsecken (Abb. 28.5). Der C_{70}-Käfig hat 12 Fünf- und 25 Sechsecke mit einer länglichen Form. Die Bindungen in Fulleren-Molekülen sind ähnlich wie beim Graphit: sp^2-Hybridorbitale bilden je drei σ-Bindungen pro C-Atom auf der Oberfläche des Käfigs, und zusätzlich ist ein delokalisiertes π-Bindungssystem vorhanden.

Kohlenstoff-Nanoröhren sind röhrenförmige Moleküle, die nur aus Kohlenstoff-Atomen bestehen. Eine Nanoröhre hat die Struktur einer zu einem nahtlosen Rohr zusammengebogenen Graphen-Schicht. An den Enden kann die Röhre mit Kappen geschlossen sein, die einem halben Fulleren-Molekül entsprechen; nur dort kommen Fünfecke vor (Abb. 28.6). Einwandige Röhren haben einen Durchmesser von 1 bis 2 Nanometer und können 100 000fach so lang sein (Abb. 28.7). Außerdem gibt es mehrwandige Röhren, die aus 2 bis 50 konzentrisch umeinander angeordneten Einzelröhren bestehen. Einwandige Röhren neigen dazu, sich zu Schnüren zusammenzuwickeln. Durch Behandlung mit Ultraschall in einer Suspension in einer starken Säure brechen die Kappen ab, so dass auch offene Röhren hergestellt werden können. Je nachdem, wie die Graphen-Schicht aufgewickelt ist, unterscheiden sich die elektrischen Eigenschaften (Abb. 28.6). Wegen ihrer elektrischen Eigenschaften sind Kohlenstoff-Nanoröhren Kandidaten als Bauteile in der Mikroelektronik. Sie haben eine besonders hohe Zugfestigkeit.

deutsch	**englisch**
Silicium	silicon
Silikon (ein Kunststoff)	silicone

Silicium tritt mit der gleichen Struktur wie Diamant auf. Eine graphitartige Modifikation ist nicht bekannt. Bei hohen Drücken treten bei Silicium einige weitere Modifikationen mit recht eigenartigen Strukturen auf. Normales, kristallines Silicium ist grau glänzend und ein elektrischer Halbleiter. Die Bindungen im Silicium sind weniger stark als im Diamant und Bindungselektronen können thermisch angeregt werden, so dass sie im Kristall beweglich werden (Übergang der Elektronen in ein Leitfähigkeitsband; näheres s. Abschnitt 9.10, S. 149).

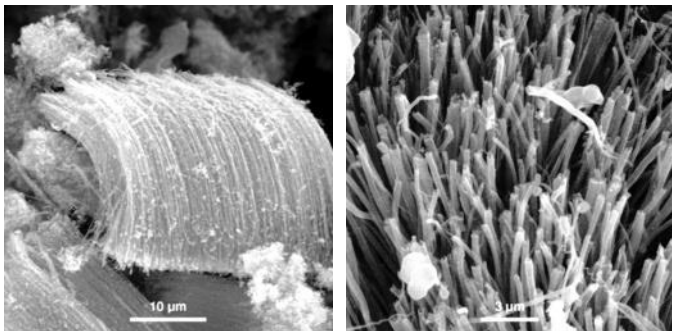


Abb. 28.7 Bündel von mehrwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren (Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen; A. Greiner, H. Hou u. A. Schaper, Universität Marburg).

Germanium hat ebenfalls Diamant-Struktur und ist ein Halbleiter.

Zinn hat bei Temperaturen über 13 °C eine Metallstruktur (weißes Zinn oder β-Zinn), unterhalb von 13 °C wandelt es sich sehr langsam in eine halbmetallische Modifikation mit Diamant-Struktur um (graues Zinn, α-Zinn). Zinngegenstände können deshalb bei anhaltender Kälte im Winter zu einem grauen Staub von α-Zinn zerfallen („Zinnpest").

Blei kristallisiert mit der für Metalle typischen, kubisch-dichtesten Kugelpackung.

28.3 Vorkommen, Gewinnung und Verwendung von Kohlenstoff und Silicium

Kohlenstoff hat einen Massenanteil von etwa 0,03 % in der Erdkruste. Zusätzlich enthält die Atmosphäre etwa 0,040 Volumen-% Kohlendioxid, welches auch im Meerwasser gelöst vorkommt (0,005 Massen-%). Kohlenstoff ist wesentlicher Bestandteil der organischen Verbindungen im Pflanzen- und Tierreich. Elementarer Kohlenstoff kommt als Graphit und als Diamant sowie stark verunreinigt in Form von verschiedenen Kohlesorten vor; man unterscheidet zwischen Anthrazit (> 90 % C), Steinkohle (75 – 90 % C) und Braunkohle (< 75 % C). Kohlenwasserstoffe sind Verbindungen aus Kohlenstoff und Wasserstoff, die im Erdöl und Erdgas enthalten sind. Im Mineralreich (Lithosphäre) findet sich Kohlenstoff in Form von Carbonaten wie zum Beispiel:

Kalkstein $CaCO_3$	Witherit $BaCO_3$
Marmor $CaCO_3$	Siderit $FeCO_3$
Dolomit $CaMg(CO_3)_2$	Malachit $Cu_2CO_3(OH)_2$

Die Gesamtmasse des Kohlenstoffs auf der Erde macht etwa 10^{12} kg in der Tierwelt, 10^{18} kg in der Pflanzenwelt und organischen Materie in Böden, über 10^{15} kg in der Atmosphäre, 10^{18} kg im Meerwasser und über 10^{19} kg in der Lithosphäre aus.

Zu etwa 98 % reiner Kohlenstoff wird in Form von **Koks** aus Steinkohle und aus den Rückständen der Erdölraffination gewonnen. Dies geschieht durch Erhitzen unter Luftausschluss, wobei sich die in der Kohle enthaltenen organischen Verbindungen verflüchtigen und das Kokereigas und den Steinkohlenteer bilden (vgl. S. 504).

Künstlicher Graphit wird durch ein- bis dreiwöchiges Erhitzen von Koks auf 2600 – 3000 °C in inerter Atmosphäre hergestellt; Silicium dient als Katalysator.

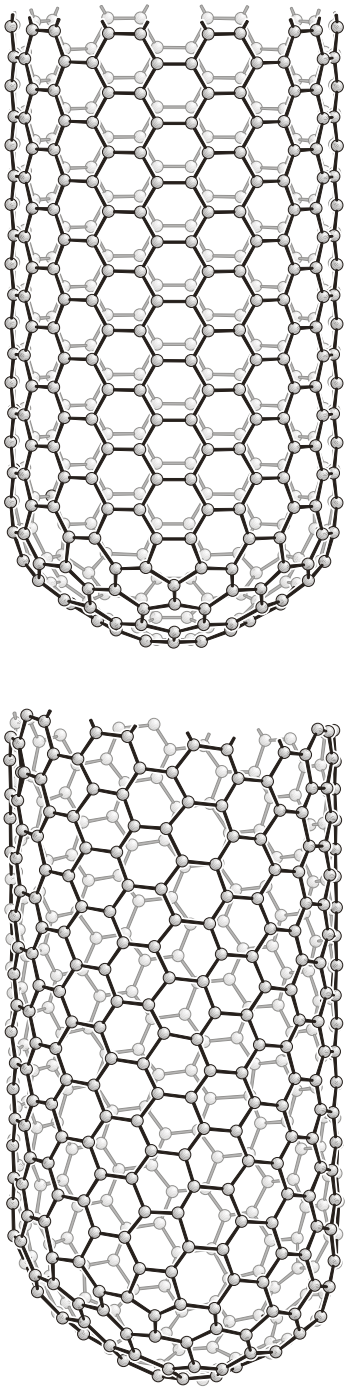


Abb. 28.6 Zwei Modelle von Kohlenstoff-Nanoröhren. Die oben abgebildete Sorte hat metallische Leitfähigkeit, die andere ist halbleitend.

Bei der hohen Temperatur kristallisiert der Kohlenstoff besser. Natürlicher und künstlicher Graphit findet vielfache Anwendung als Material für Elektroden (Elektrolyse, Elektroöfen in der Stahlindustrie u. a.), für Bürsten in Elektromotoren, für chemische Apparate und für Metallgießformen.

Pyrokohlenstoff ist ein weiterer temperaturbeständiger Werkstoff, der durch Zersetzung von Kohlenwasserstoffen bei hohen Temperaturen unter Luftausschluss erhalten wird. Ähnlich erfolgt auch die Herstellung von **Kohlenstoff-Fasern**, indem unter Zug stehende Fasern aus organischen Verbindungen erhitzt werden. In den Fasern sind die Ebenen der Graphit-Struktur parallel zur Faser ausgerichtet, so dass die kovalente Verknüpfung der C-Atome in Faserrichtung verläuft und die Fasern eine hervorragende Zugfestigkeit und Elastizität aufweisen. In Kunststoff eingelagerte Kohlenstoff-Fasern dienen zur Herstellung von mechanisch stark beanspruchten Gegenständen wie Tennisschlägern und Turbinenschaufeln für Flugzeuge.

Aktivkohle ist ein sehr poröser Kohlenstoff mit einer außerordentlich großen Oberfläche. Sie entsteht beim Erhitzen von Holz, Torf und anderen organischen Materialien unter Luftausschluss im Beisein von Phosphorsäure oder Zinkchlorid. Diese Zusätze sorgen für die Bildung zahlreicher Poren. Wegen ihrer großen Oberfläche vermag Aktivkohle andere Stoffe physikalisch zu adsorbieren (vgl. S. 263) und dient deshalb zur Entfernung von Verunreinigungen aus Lösungen und als Filtermaterial in Gasmasken.

Ruß wird technisch durch unvollständige Verbrennung (begrenzter Luftzutritt) von Erdöl, Erdgas oder Acetylen hergestellt. Die Hauptmenge wird als Füllstoff im Gummi für Autoreifen verarbeitet. Außerdem dient er als Pigment in Lacken, Tinten und Druckerschwärze.

Diamant kommt in der Natur relativ selten vor. Er entsteht aus Graphit bei hoher Temperatur und hohem Druck (> 1400 °C, > 5 GPa). Die Hauptmenge wird synthetisch in geschmolzenem Eisen oder Nickel unter Druck hergestellt. In dem flüssigen Metall ist Graphit etwas löslich; aus der gesättigten Lösung scheidet sich dann Diamant aus. Das Metall wird danach mit einer Säure aufgelöst. Ein anderes Verfahren ist die Abscheidung aus der Gasphase (CVD = chemical vapor deposition), indem ein Gemisch aus Wasserstoff und wenig Methan (CH_4) auf 850 – 2000 °C erhitzt wird. Diamant scheidet sich auf einem Diamant-Impfkristall als Einkristall ab oder auf der Oberfläche von Silicium, Wolfram oder Wolframcarbid als dünne, polykristalline Schicht (Abb. 28.8). Mitausgeschiedener Graphit verflüchtigt sich wieder durch Reaktion mit dem Wasserstoff.

Wegen seiner einmaligen Eigenschaften ist Diamant ein ganz besonderer Werkstoff. Zu diesen Eigenschaften zählen: die größte Härte und größte Wärmeleitfähigkeit aller bekannten Materialien, optische Transparenz von infrarot bis ultraviolett bei einem hohen Brechungsindex und hohe chemische Resistenz.

Zur Herstellung von **Kohlenstoff-Nanoröhren** wird Graphit unter ähnlichen Bedingungen wie bei der Fulleren-Gewinnung in einer Helium-Atmosphäre unter vermindertem Druck verdampft, entweder aus Graphit-Elektroden in einem Lichtbogen oder durch Aufheizen mit einem Laser. Eine andere Möglichkeit ist die thermische Zersetzung von gasförmigen organischen Verbindungen oder von Kohlenmonoxid bei 500 – 1000 °C (CVD-Verfahren). Nach Abscheidung auf einer gekühlten Fläche werden lösliche Nebenprodukte (wie Fullerene) herausgelöst; mitentstandener Ruß kann aus einer Wasser-Tensid-Suspension abzentrifugiert werden. Sind bei der Herstellung Metalle wie Fe, Co oder Ni als Katalysator anwesend, erhält man einwandige Röhren, anderenfalls mehrwandige.

Dank einer Zugfestigkeit, die 50-mal größer als die von Stahl ist, haben leichte Verbundwerkstoffe aus Kunststoff mit eingelagerten mehrwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren großes Anwendungspotenzial (z. B. für Rotorblätter von Windkraftanlagen). Die 2009 aufgenommene industrielle Herstellung von

Definition

CVD-Verfahren (chemical vapor deposition): Abscheidung eines Feststoffs aus der Gasphase durch eine chemische Reaktion

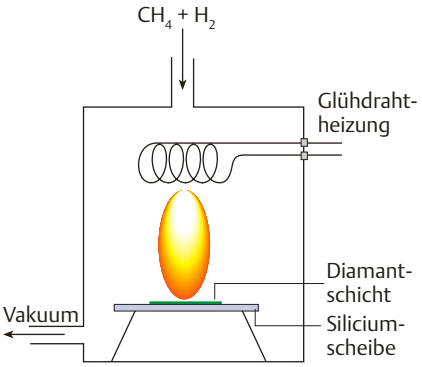


Abb. 28.8 Herstellung eines Diamanten nach dem CVD-Verfahren.

Kohlenstoff-Nanoröhren ist jedoch nicht richtig in Gang gekommen, nicht zuletzt wegen der Produktionskosten und ungeklärter gesundheitlicher Risiken (sind Nanoröhren krebserzeugend?).

Silicium ist nach Sauerstoff das zweithäufigste Element in der Erdkruste (Massenanteil ca. 26 %). Es kommt nur in gebundener Form im Mineralreich vor. Siliciumdioxid, SiO_2, ist der Bestandteil von Sand, Quarz und einigen damit verwandten Mineralien. Silicate bilden eine enorme Vielzahl von Mineralien (s. Abschnitt 28.6, S. 434).

Silicium wird technisch durch Reduktion von Quarz mit Koks bei Temperaturen über 2000 °C im elektrischen Ofen (elektrischer Lichtbogen zwischen Graphitelektroden) hergestellt. Die eingesetzte Koksmenge muss genau berechnet werden; mit einem Überschuss von Kohlenstoff entsteht nicht Silicium, sondern Siliciumcarbid (SiC). Im Laboratoriumsmaßstab lässt sich Silicium durch Reduktion von SiO_2 mit Magnesium oder Aluminium herstellen.

Herstellung von Silicium

$$SiO_2(l) + 2\,C(s) \rightarrow Si(l) + 2\,CO(g)$$

$$SiO_2(s) + 2\,Mg(s) \rightarrow Si(l) + 2\,MgO(s)$$

$$3\,SiO_2(s) + 4\,Al(s) \rightarrow 3\,Si(l) + 2\,Al_2O_3(s)$$

Silicium ist der Grundstoff der Halbleitertechnik, aus dem Transistoren, integrierte Schaltkreise und Solarzellen hergestellt werden (Abschnitt 9.10, S. 149). Für diese Zwecke wird Silicium mit höchster Reinheit benötigt (weniger als 1 ng/g an Verunreinigungen); es wird aus Rohsilicium in einer Reihe von Schritten gewonnen. Zuerst wird das Silicium mit Chlorwasserstoff zu Trichlorsilan ($HSiCl_3$) umgesetzt. Trichlorsilan ist eine Flüssigkeit (Sdp. 32 °C), die durch Destillation gereinigt wird und dann mit Wasserstoff zu reinem Silicium reduziert wird. Eine weitere Reinigung erfolgt durch Zonenschmelzen Abb. 29.10, S. 454). Bei diesem Prozess wird eine schmale Zone eines Siliciumstabs aufgeschmolzen, wobei die Schmelze in Kontakt zu den beiden festen Enden des Stabs bleibt. Die geschmolzene Zone lässt man durch Bewegung der elektrischen Heizvorrichtung langsam von einem zum anderen Ende des Stabs wandern. Aus der Schmelze kristallisiert reinstes Silicium, während die Verunreinigungen in der geschmolzenen Zone gelöst bleiben und sich am Schluss in einem Ende des Stabs befinden; dieses Ende wird abgesägt und nicht verwertet. Der erhaltene Siliciumstab besteht aus einem einzigen Kristall. Zur Herstellung von Halbleitern wird der Stab mit Edelstahldrähten in dünne Scheiben zersägt („Wafer“, ca. 1 mm dick), auf die dann in zahlreichen Einzelschritten mikroelektronische Schaltkreise aufgebracht werden.

Reinigung von Silicium

$$Si(s) + 3\,HCl(g) \xrightarrow{300\,^\circ C} HSiCl_3(g) + H_2(g)$$

$$HSiCl_3(g) + H_2(g) \xrightarrow{1000\,^\circ C} Si(s) + 3\,HCl(g)$$

28.4 Carbide, Silicide und Silane

Zahlreiche Carbide sind bekannt. Sie werden durch Erhitzen eines Metalls oder Metalloxids mit Kohlenstoff, Kohlenmonoxid oder einem Kohlenwasserstoff hergestellt.

Salzartige Carbide bestehen aus Metall-Kationen und Anionen, die nur Kohlenstoff enthalten. Die Metalle der ersten und zweiten Hauptgruppe und der ersten, zweiten und dritten Nebengruppe bilden eine Art von Carbiden, die Acetylide genannt werden, weil sie das Acetylid-Ion C_2^{2-} enthalten. Bei der Hydrolyse von Acetyliden entsteht Acetylen, C_2H_2 (vgl. Abschnitt 31.3, S. 502); die Hydrolyse von Calciumacetylid (Calciumcarbid) dient zur technischen Herstellung von Acetylen.

$[IC\equiv CI]^{2-}$ Acetylid-Ion H–C≡C–H Acetylen (Ethin)

$$CaO(s) + 3\,C(s) \rightarrow CaC_2(s) + CO(g)$$

$$CaC_2(s) + 2\,H_2O \rightarrow Ca^{2+}(aq) + 2\,OH^-(aq) + C_2H_2(g)$$

Berylliumcarbid, Be_2C, und Aluminiumcarbid, Al_4C_3, werden auch Methanide genannt, weil bei ihrer Hydrolyse Methan (CH_4) entsteht. Aufgrund ihrer Kristallstrukturen kann auf einen ionischen Aufbau mit dem Methanid-Ion C^{4-} geschlossen werden. So hat Be_2C die Antifluorit-Struktur Abb. 12.20, S. 191) mit Koordinationszahl 8 für die C-Atome. Wegen der hohen Ionenladungen erscheint eine rein ionische Bindung allerdings unwahrscheinlich.

$$Al_4C_3(s) + 12\,H_2O \rightarrow 4\,Al(OH)_3(s) + 3\,CH_4(g)$$

Einlagerungscarbide werden von den Nebengruppenmetallen gebildet. Ihre Strukturen leiten sich jeweils von einer dichtesten Packung von Metall-Atomen ab, bei der Kohlenstoff-Atome in einen Teil der Oktaederlücken oder in alle Oktaederlücken eingelagert sind. Im letzteren Fall ist die Zusammensetzung MC (M = Metall), zum Beispiel:

TiC ZrC NbC MoC WC

Wenn die Hälfte der Oktaederlücken besetzt ist, ist die Zusammensetzung M_2C, zum Beispiel:

V_2C Nb_2C Mo_2C W_2C

Diese Carbide gehören zu den Verbindungen mit den höchsten bekannten Schmelzpunkten (3000 – 4000 °C), sie haben metallisches Aussehen, sind sehr hart, elektrisch leitend und chemisch sehr widerstandsfähig. Sie werden zur Herstellung von Schneidwerkzeugen verwendet (vor allem TaC und WC). Metallreichere Carbide wie Fe_3C, Co_3C und Ni_3C sind reaktionsfähiger; mit Säuren reagieren sie unter Bildung von H_2, CH_4 und C_2H_6. Fe_3C (Cementit) ist ein wichtiger Bestandteil im Stahl.

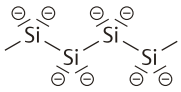
In den Carbiden SiC und $B_{13}C_2$ sind alle Atome kovalent miteinander verbunden. Diese Verbindungen sind sehr hart und auch bei hohen Temperaturen chemisch widerstandsfähig. Sie werden aus den Oxiden SiO_2 bzw. B_2O_3 durch Reaktion mit Koks im elektrischen Ofen hergestellt. SiC („Carborund“) und $B_{13}C_2$, das fast so hart wie Diamant ist, werden für Schleifgeräte verwendet. Die Struktur von Siliciumcarbid entspricht der Diamantstruktur, in dem jedes zweite C-Atom durch ein Si-Atom ersetzt wurde (Zinkblende-Typ, vgl. Abb. 12.17, S. 190).

Silicium löst sich in den Schmelzen der meisten Metalle, wobei in vielen Fällen definierte Verbindungen, die **Silicide**, gebildet werden; Beispiele sind

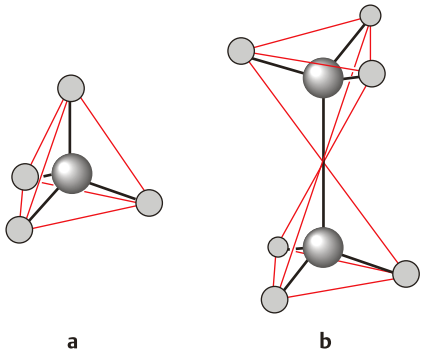
Mg_2Si CaSi $CaSi_2$ Ba_3Si_4 FeSi

Obwohl die Bindungen zwischen den Metall- und Silicium-Atomen sicherlich nicht als reine Ionen-Bindungen anzusehen sind, verhalten sich viele Silicide salzartig, indem sie mit Wasser und mit Säuren unter Bildung von Silanen (Siliciumhydriden) reagieren. Im Mg_2Si liegt formal ein Si^{4-}-Ion vor; es hat Antifluorit-Struktur. Im CaSi, dessen Anion formal Si^{2-} ist, sind Silicium-Atome kovalent zu Ketten wie im polymeren Schwefel verknüpft; Si^{2-}-Ion und S-Atom sind isoelektronisch. Im $CaSi_2$, dessen Anion formal Si^- ist, bilden die Si-Atome Schichten wie im grauen Arsen; die Elektronenkonfiguration des Si^- entspricht der des Arsens. Die genannten Silicide sind nicht echt ionisch, sondern sind elektrische Halbleiter mit metallischem Glanz. Solche Verbindungen, die aus elektropositiven und schwach elektronegativen Elementen zusammengesetzt sind, denen man formal eine anionische Teilstruktur zusprechen kann, die den Regeln für kovalente Bindungen gehorcht, werden *Zintl-Phasen* genannt.

$$Mg_2Si(s) + 2\,H_2O \rightarrow 2\,Mg(OH)_2(s) + SiH_4(g)$$



Anionenteilstruktur in der Zintl-Phase CaSi



a **b**

Abb. 28.9 Anordnung der Atome in **a** Methan (CH_4) und Silan (SiH_4), **b** Ethan (C_2H_6) und Disilan (Si_2H_6).

Silane sind Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung Si_nH_{2n+2}; Verbindungen mit n = 1 bis n = 7 sind bekannt. In ihren Molekularstrukturen entsprechen sie den Alkanen, d. h. den Kohlenwasserstoffen mit der allgemeinen Formel C_nH_{2n+2} (Abb. 28.9). Anders als bei den Alkanen scheint die Zahl der Si-Atome, die in einem Silan aneinandergebunden sein können, wegen der relativen Schwäche der Si—Si-Bindung begrenzt zu sein (vgl. S. 426). Silane sind wesentlich reaktiver als Alkane; sie sind an Luft selbstentzündlich:

$$2\,Si_2H_6(g) + 7\,O_2(g) \rightarrow 4\,SiO_2(s) + 6\,H_2O(g)$$

28.5 Oxide und Oxosäuren des Kohlenstoffs

Kohlenmonoxid ist das Reaktionsprodukt der Verbrennung von Kohle bei hoher Temperatur (ca. 1000 °C) und begrenzter Zufuhr von Sauerstoff. Es entsteht auch durch die Reaktion von Kohlendioxid mit Kohle bei hoher Temperatur; bei niedrigerer Temperatur zerfällt es in Umkehrung dieser Reaktion wieder zu C und CO_2. Bei 1000 °C und darüber liegt das Gleichgewicht auf der Seite des CO, bei 400 °C und darunter liegt es auf der Seite von C und CO_2; bei etwa 680 °C sind CO und CO_2 zu gleichen Teilen vorhanden. Dieses Gleichgewicht spielt bei technischen Prozessen, zum Beispiel im Hochofen bei der Eisengewinnung, eine wichtige Rolle; es wird *Boudouard-Gleichgewicht* genannt. Bei Raumtemperatur ist Kohlenmonoxid demnach thermodynamisch instabil, es sollte zu C und CO_2 disproportionieren. Tatsächlich ist CO bei Raumtemperatur metastabil, weil die Reaktionsgeschwindigkeit zu gering ist. Kohlenmonoxid ist auch ein Bestandteil im Wassergas (S. 365).

$$2\,C(s) + O_2(g) \rightarrow 2\,CO(g)$$

Boudouard-Gleichgewicht:

$$C(s) + CO_2(g) \rightleftarrows 2\,CO(g) \quad \Delta H = +173\ kJ/mol$$

Kohlenmonoxid ist ein farb- und geruchloses, giftiges Gas, das sich in Wasser nur geringfügig löst. Seine physikalischen Eigenschaften entsprechen weitgehend denjenigen des Stickstoffs. Das CO-Molekül ist isoelektronisch mit dem N_2-Molekül.

$$^{\ominus}|C{\equiv}O|^{\oplus}$$

An Luft brennt Kohlenmonoxid in einer stark exothermen Reaktion; es kann deshalb als Brennstoff verwendet werden. Bei Lichteinstrahlung reagiert CO mit Halogenen unter Bildung von Carbonylhalogeniden OCX_2. Von diesen hat das Chlorid, $OCCl_2$ (Phosgen, Carbonyldichlorid), Bedeutung für die chemische Synthese (Abschnitt 32.7, S. 534). Mit Schwefeldampf entsteht bei hohen Temperaturen Carbonylsulfid, OCS (Kohlenoxidsulfid).

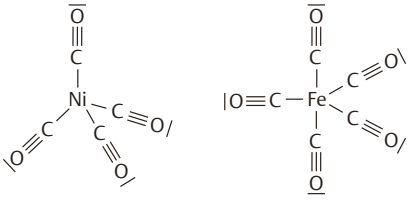
$$2\,CO(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,CO_2(g) \qquad \Delta H = -566\ kJ/mol$$

$$CO(g) + Cl_2(g) \xrightarrow{h\nu} OCCl_2(g)$$

Kohlenmonoxid wird bei der Gewinnung von Metallen aus Metalloxiden als Reduktionsmittel eingesetzt. An Katalysatoren durchgeführte Reaktionen von Kohlenmonoxid mit Wasserstoff haben technische Bedeutung zur Synthese von Kohlenwasserstoffen und von Methanol (S. 518).

$$Fe_2O_3(s) + 3\,CO(g) \rightarrow 2\,Fe(l) + 3\,CO_2(g)$$

Bestimmte Metalle und Verbindungen von Nebengruppenelementen reagieren mit CO, wobei Metallcarbonyle entstehen. Beispiele sind:



$Ni(CO)_4$	$Fe(CO)_5$	$Cr(CO)_6$
Tetracarbonylnickel	Pentacarbonyleisen	Hexacarbonylchrom

Obwohl CO keine basischen Eigenschaften im Sinne von Brønsted hat (das Molekül lässt sich nicht protonieren), kann es als Lewis-Base wirken und mit Metall-Atomen und -Ionen Komplexe bilden. Auf dieser Eigenschaft beruht auch seine Giftigkeit (S. 481).

Kohlendioxid (Kohlenstoffdioxid) ist das Reaktionsprodukt der vollständigen Verbrennung von Kohlenstoff und Kohlenstoff-Verbindungen. Es entsteht auch bei der Zersetzung von Carbonaten bei Zusatz von Säuren oder bei ihrer thermischen Zersetzung.

$$CaCO_3(s) + 2\,H^+(aq) \rightarrow Ca^{2+}(aq) + CO_2(g) + H_2O$$

$$CaCO_3(s) \xrightarrow{900\,^{\circ}C} CaO(s) + CO_2(g)$$

Kohlendioxid ist ein farb- und geruchloses Gas. Beim Abkühlen unter Normdruck wird es bei –78 °C fest, ohne vorher flüssig zu werden; unter Druck lässt es sich leicht verflüssigen (vgl. S. 179). Das Molekül ist linear und unpolar; es ist isoelektronisch zum NO_2^+- und N_3^--Ion.

$$\langle O{=}C{=}O \rangle$$

Im **Sauerstoff-Kohlendioxid-Zyklus** wird durch die Atmung von Mensch und Tier, der Verbrennung von Brennstoffen und dem Zerfall von organischer Materie bei Fäulnisvorgängen der Atmosphäre ständig Sauerstoff entzogen und Kohlendioxid zugeführt. Der umgekehrte Prozess läuft bei der **Photosynthese** ab. Pflanzen entnehmen der Luft Kohlendioxid und bauen damit Kohlenhydrate auf, wobei Sauerstoff an die Luft abgegeben wird. Die Photosynthese wird durch das Blattgrün (Chlorophyll) katalysiert und Sonnenlicht liefert die dazu notwendige Energie. CO_2 in der Luft wirkt als Düngemittel. Die Löslichkeit von

$$6\,CO_2 + 6\,H_2O \underset{\text{Atmung, Fäulnis usw.}}{\overset{\text{Photosynthese}}{\rightleftharpoons}} C_6H_{12}O_6 + 6\,O_2$$

$$CaCO_3(s) + CO_2(g) + H_2O \rightleftarrows Ca^{2+}(aq) + 2\,HCO_3^-(aq)$$

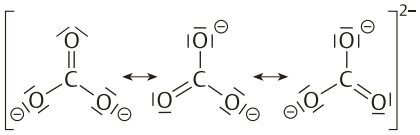
Die sehr dichte Atmosphäre der Venus besteht zu 96,5 Vol-% aus CO_2 (Rest vor allem N_2; Bodendruck 9,3 MPa). Die geschlossene Wolkendecke enthält Schwefelsäure-Tröpfchen. Der Treibhauseffekt verursacht die hohe Bodentemperatur von ca. 460 °C.

$$CO_2(aq) + H_2O \rightleftarrows H^+(aq) + HCO_3^-(aq)$$

langsame Gleichgewichtseinstellung

$$HCO_3^-(aq) \rightleftarrows H^+(aq) + CO_3^{2-}(aq)$$

schnelle Gleichgewichtseinstellung



Kristalline Modifikationen des SiO_2:

bis	573 °C	α-Quarz
bis	867 °C	β-Quarz
bis	1470 °C	Tridymit
bis	1710 °C	Cristobalit

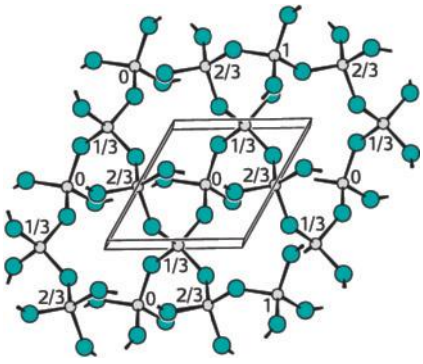


Abb. 28.10 Ausschnitt aus der Struktur der SiO_2-Modifikation α-Quarz. Eine Elementarzelle ist eingezeichnet. Die Zahlen bezeichnen die Höhe der Si-Atome in der Zelle und zeigen die spiralförmige Anordnung der Atome; Atome in Höhe 0 wiederholen sich in Höhe 1.

$$SiO_2(s) + 2\,H_2O \rightleftarrows H_4SiO_4(aq)$$

$$SiO_4^{4-}(aq) + 4\,H^+(aq) \rightarrow H_4SiO_4(aq) \rightarrow \underset{\text{Kieselgel}}{SiO_2 \cdot aq}$$

Kohlendioxid im Meerwasser und das geochemische Gleichgewicht zwischen CO_2, H_2O und Kalkstein ($CaCO_3$) haben ebenfalls Einfluss auf den CO_2-Gehalt in der Luft. Durch das weltweit zunehmende Ausmaß der Verbrennung von Kohle und Kohlenwasserstoffen und durch das Brandroden und Abholzen von Waldflächen (wobei durch Fäulnis der gebundene Kohlenstoff als CO_2 abgegeben wird, ohne erneut gebunden zu werden wie in einem intakten Wald) nimmt der Kohlendioxid-Gehalt in der Atmosphäre ständig zu (Abb. 27.7, S. 416). Im Jahr 2014 überstieg der Volumenanteil des Kohlendioxids in der Luft den Wert von 400 µL/L (0,04 Vol-%). Von der zunehmenden Menge an Kohlendioxid in der Atmosphäre löst sich etwa die Hälfte in den Ozeanen. Infolgedessen wird das Ozeanwasser langsam saurer; seit dem Jahr 1800 hat der *p*H-Wert um 0,11 abgenommen (2014: Oberflächen-*p*H = 8,1; im tropischen Ostpazifik 7,9 – 8,0).

Kohlendioxid ist in Wasser mäßig löslich. Es ist das Säureanhydrid der **Kohlensäure**, H_2CO_3. Lösungen von Kohlendioxid in Wasser enthalten im Wesentlichen gelöste CO_2-Moleküle; weniger als 1 % davon setzt sich zu H_2CO_3 um. Die reine Substanz kann unter wasserfreien Bedingungen hergestellt werden, ist aber nicht aus Wasser isolierbar. Kohlensäure ist eine schwache, zweiprotonige Säure. Die Ionisierungsgleichgewichte werden am besten wie nebenstehend formuliert.

Zwei Reihen von Salzen werden gebildet: *Carbonate*, z. B. Na_2CO_3 und $CaCO_3$, sowie *Hydrogencarbonate*, z. B. $NaHCO_3$ und $Ca(HCO_3)_2$. Zur Synthese von Natriumcarbonat („Soda“) siehe Seite 458.

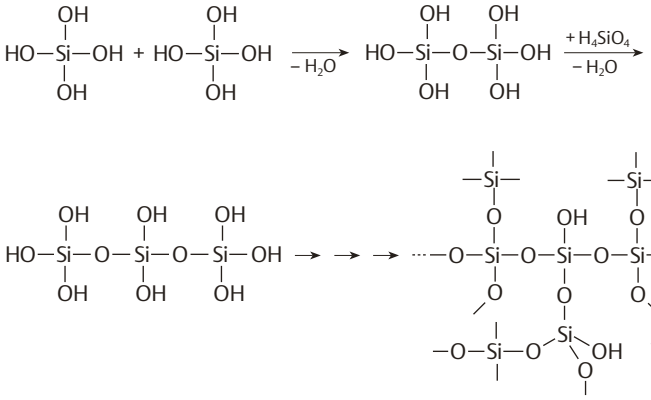
28.6 Siliciumdioxid und Silicate

Siliciummonoxid, SiO, ist eine instabile Verbindung, die nur als Gas bei sehr hohen Temperaturen existenzfähig ist; beim Abkühlen disproportioniert es zu SiO_2 und Si (vgl. Boudouard-Gleichgewicht, S. 433). **Siliciumdioxid**, SiO_2, besteht, anders als CO_2, nicht aus Molekülen, sondern bildet stabile, nichtflüchtige, kristalline oder amorphe Phasen mit einem Raumnetz von kovalenten Bindungen. Es bildet eine Reihe von polymorphen Formen, die sich bei bestimmten Temperaturen langsam ineinander umwandeln. Bei Normdruck ist bis 867 °C Quarz die stabile Modifikation (mit zwei Varianten, α-Quarz bis 573 °C, β-Quarz über 573 °C). Wegen der geringen Umwandlungsgeschwindigkeiten finden sich auch die Hochtemperatur-Modifikationen Tridymit und Cristobalit in der Natur, ebenso wie einige nur bei hohem Druck stabile Modifikationen. Die verbreitetste Form in der Natur ist Quarz mit einer Reihe von Erscheinungsformen je nach Kristallgröße und Verunreinigungen (z. B. Bergkristall, Rauchquarz, Sand, Achat, Onyx, Chalcedon, Kieselgur).

In SiO_2-Kristallen ist jedes Silicium-Atom an vier Sauerstoff-Atome gebunden und jedes Sauerstoff-Atom verbindet zwei Silicium-Atome. Man kann es als Gerüst von SiO_4-Tetraedern beschreiben, wobei jede Tetraederecke zwei Tetraedern gemeinsam angehört (Abb. 28.10). Cristobalit hat die einfachste Struktur: die Silicium-Atome sind wie im Diamant angeordnet und auf halbem Weg zwischen je zwei Si-Atomen befindet sich ein O-Atom.

Siliciumdioxid ist in sehr geringem Maße in Wasser löslich; die Lösung enthält *Monokieselsäure* (Orthokieselsäure, H_4SiO_4). Alle natürlichen Gewässer enthalten diese sehr schwache Säure in geringer Menge (ca. 10 mg/L). Nur sehr verdünnte Lösungen sind stabil.

Beim Ansäuern einer Lösung eines wasserlöslichen Monosilicats (z. B. Na_4SiO_4) entsteht H_4SiO_4 in größerer Konzentration. Durch alsbald erfolgende intermolekulare Abspaltung von Wasser bildet sich über die Dikieselsäure, $H_6Si_2O_7$, und Polykieselsäuren das Kieselgel (Silicagel), welches sich als gallertartige Masse ausscheidet:



Getrocknetes Kieselgel ist eine amorphe Form von SiO_2 mit einem ungeordnet verknäuelten Netzwerk, bei dem noch einzelne OH-Gruppen vorhanden sind und wechselnde Mengen Wasser eingelagert sind; die Formulierung $SiO_2 \cdot aq$ soll dies zum Ausdruck bringen. Kieselgel ist sehr porös und hat ähnlich wie Aktivkohle ein hohes Adsorptionsvermögen. Es findet Verwendung zur Adsorption von unerwünschten Dämpfen und als regenerierbares Trocknungsmittel (aufgenommenes Wasser wird beim Erhitzen wieder abgegeben). Zur Stabilisierung von Kieselgel als kolloide Lösung siehe Abschnitt 14.13 (S. 225); zur Herstellung von mesoporösem Kieselgel siehe Abschnitt 14.14 (S. 225).

Silicate sind die Salze der Monokieselsäure und der Polykieselsäuren. Silicate entstehen beim Zusammenschmelzen von SiO_2 mit Metalloxiden, -hydroxiden oder -carbonaten (Reaktionsgleichungen in der Randspalte unten). Einige Silicate von Alkalimetallen sind wasserlöslich.

Eine große Zahl von Silicaten unterschiedlicher Art kommt in der Natur vor. Das einfachste Anion ist das tetraedrisch gebaute Monosilicat-Ion SiO_4^{4-}. In den Anionen anderer Silicate sind SiO_4-Tetraeder über gemeinsame O-Atome, sogenannte Brückenatome, verknüpft (Abb. 28.11).

In Tab. 28.2 sind einige Beispiele für natürlich vorkommende Silicate aufgeführt. Bei manchen Silicaten treten zusätzlich zum Silicat-Ion noch OH^--Ionen auf. Die Struktur eines Silicat-Ions spiegelt sich in den Eigenschaften wider. Tonmineralien wie Kaolinit sind Schichtensilicate; sie können wechselnde Mengen Wasser zwischen den Schichten aufnehmen und dabei aufquellen.

Tab. 28.2 Typen von Silicaten.

Typ	Formel des Anions	Beispiele für Mineralien
Inselsilicate	SiO_4^{4-}	Olivin $(Mg,Fe)_2[SiO_4]$; Granat $Mg_3Al_2[SiO_4]_3$; Zirkon $Zr[SiO_4]$
Gruppensilicate	$Si_2O_7^{6-}$	Thortveitit $Sc_2[Si_2O_7]$
Ringsilicate	$Si_3O_9^{6-}$	α-Wollastonit $Ca_3[Si_3O_9]$
	$Si_6O_{18}^{12-}$	Beryll $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$
Kettensilicate	$(SiO_3^{2-})_n$	Pyroxene, z. B. Enstatit $Mg[SiO_3]$
Bandsilicate	$(Si_4O_{11}^{6-})_n$	Amphibole, z. B. Tremolit $Mg_5Ca_2(OH)_2[Si_4O_{11}]_2$
Schichtsilicate	$(Si_2O_5^{2-})_n$	Kaolinit $Al_2(OH)_4[Si_2O_5]$; Talk $Mg_3(OH)_2[Si_2O_5]_2$
	$(AlSi_3O_{10}^{5-})_n$	Glimmer, z. B. Muskovit $KAl_2(OH)_2[AlSi_3O_{10}]$
Gerüstsilicate	$(AlSi_3O_8^-)_n$	Feldspäte, z. B. Orthoklas $K[AlSi_3O_8]$
	$(AlSiO_4^-)_n$	Feldspäte, z. B. Anorthit $Ca[AlSiO_4]_2$
	$(AlSi_2O_6^-)_n$	Zeolithe, z. B. Chabasit $Na_{2-2x}Ca_x[AlSi_2O_6]_2 \cdot 6\,H_2O$

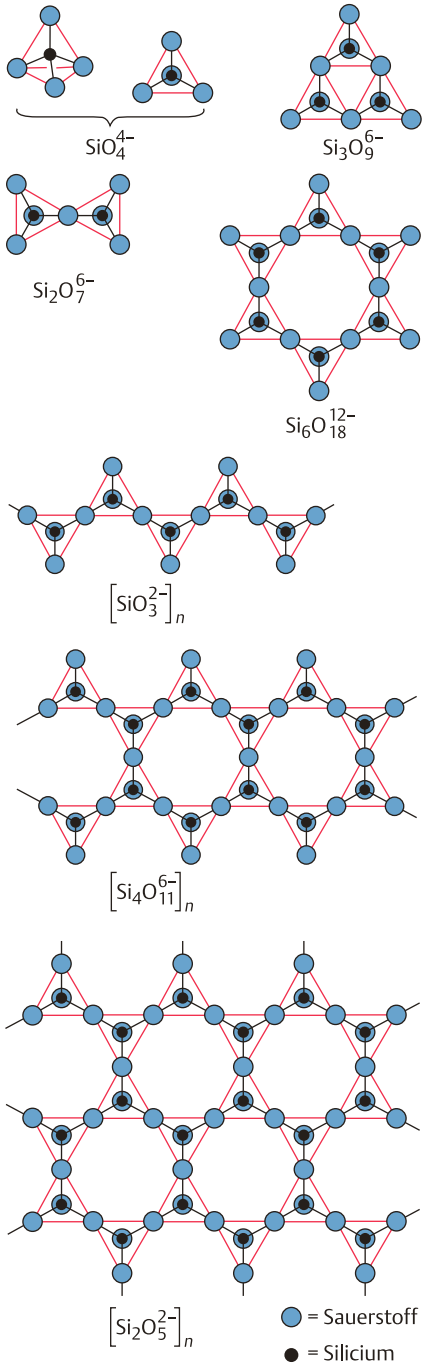


Abb. 28.11 Schematische Darstellung der Atomanordnung in Silicat-Ionen.

$$2\,Na_2CO_3(l) + SiO_2(s) \rightarrow Na_4SiO_4(l) + 2\,CO_2(g)$$

$$CaO(s) + SiO_2(s) \rightarrow CaSiO_3(l)$$

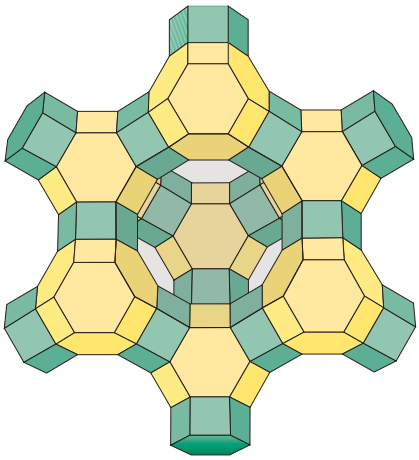


Abb. 28.12 Ausschnitt aus der Gerüststruktur von Faujasit, einem Zeolith. An jedem Eckpunkt befindet sich ein Si- oder Al-Atom, in der Mitte jeder Kante ein O-Atom. Bewegliche Kationen und Wasser-Moleküle befinden sich in den Hohlräumen.

Einzelne Silicium-Atome in einem Polysilicat können durch Aluminium-Atome ersetzt sein. Solche Silicate nennt man Alumosilicate oder Aluminosilicate. Da ein Aluminium-Atom ein Valenzelektron weniger als ein Silicium-Atom einbringt, muss das Alumosilicat-Ion zur Wahrung der Elektronenstruktur pro Aluminium-Atom eine zusätzliche negative Ladung haben. Glimmer sind Alumosilicate mit Schichtenstruktur (Tab. 28.2).

Wenn jeweils alle vier Sauerstoff-Atome der SiO_4-Tetraeder als Brückenatome auftreten, resultiert das Raumnetz einer SiO_2-Struktur. Wenn einzelne Si-Atome in dem Gerüst durch Al-Atome ersetzt sind, haben wir ein Alumosilicat mit Gerüststruktur. Pro Aluminium-Atom hat das Gerüst eine negative Ionenladung (Tab. 28.2).

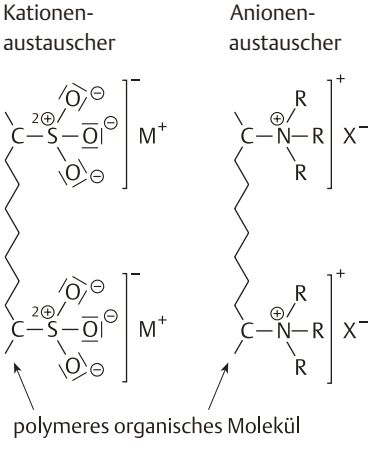
Ionenaustauscher sind Verbindungen mit Gerüststruktur, deren Gerüst Ionenladungen trägt. In Hohlräumen oder Kanälen im Gerüst befinden sich neben Wasser die Gegenionen, die beweglich sind (Abb. 28.12). Zeolithe sind Alumosilicate mit dieser Eigenschaft, die als Minerale vorkommen und auch synthetisch hergestellt werden.

Bei einem Kationenaustauscher ist die Gerüststruktur anionisch und die beweglichen Ionen sind Kationen, bei einem Anionenaustauscher ist es umgekehrt. Mit Ionenaustauschern werden unerwünschte Ionen aus Wasser entfernt. Zum Beispiel können Ca^{2+}-Ionen mit einem Kationenaustauscher entfernt werden, der Na^+-Ionen enthält. Der Ionenaustauscher gibt Na^+-Ionen ab und nimmt Ca^{2+}-Ionen auf. Wenn der Vorrat der Na^+-Ionen erschöpft ist, wird der Ionenaustauscher mit einer Natriumchlorid-Lösung regeneriert, wobei die Ca^{2+}-Ionen wieder freigesetzt werden.

Mit Hilfe von zwei hintereinander in einem Wasserstrom befindlichen Ionenaustauschern können sämtliche störende Ionen aus dem Wasser entfernt werden („Wasserenthärtung“). Der mit H^+-Ionen beladene Kationenaustauscher nimmt alle Kationen auf und gibt H^+-Ionen ab, der mit OH^--Ionen beladene Anionenaustauscher hält die Anionen zurück und gibt OH^--Ionen ab. Die H^+- und OH^--Ionen vereinigen sich zu Wasser.

Neben Zeolithen gibt es auch eine Reihe von synthetischen Ionenaustauschern. Bei ihnen sind ionische Baugruppen an Polymermoleküle gebunden. Dazwischen befinden sich die beweglichen und austauschbaren Gegenionen und Wasser.

Beispiele für synthetische Ionenaustauscher:



Moderne Waschmittel enthalten synthetische Zeolithe anstelle der früher üblichen Polyphosphate ($Na_5P_3O_{10}$, S. 420), um die Ca^{2+}-Ionen aus dem Wasser zu binden. Dadurch wird die unerwünschte düngende Wirkung der Phosphate in Abwässern vermieden. Zeolithe, die sich in Flüssen absetzen, binden allerdings auch Schwermetall-Ionen und können so zu einer allmählichen Anreicherung von Schwermetallen in Flusssedimenten beitragen.

Ein Zeolith, dem im Vakuum bei höherer Temperatur das eingelagerte Wasser entzogen wurde, ist stark hygroskopisch. Man kann damit Wasser aus Gasen oder Lösungsmitteln entfernen („Trocknen“ von Lösungsmitteln). Bei der Synthese von Zeolithen können die Hohlräume in Größe und Gestalt in weiten Grenzen variiert werden. Moleküle, die gerade hineinpassen, können reversibel eingelagert und so von anderen Molekülen abgetrennt werden („Molekularsieb“). Zwei Moleküle, die gemeinsam in einem Hohlraum Platz haben, können dazu gebracht werden, dort miteinander zu reagieren. Deshalb wirken Zeolithe als Katalysatoren.

Silicat-Gläser sind synthetische, nichtkristalline Silicate, die durch Zusammenschmelzen von SiO_2 mit Metalloxiden und Carbonaten hergestellt werden. Normales Glas wird aus Na_2CO_3, $CaCO_3$ und SiO_2 im Verhältnis 1 : 1 : 6 hergestellt. Durch Variation der Zusammensetzung und Zusatz anderer kationischer und anionischer Komponenten (z. B. K_2CO_3, PbO bzw. B_2O_3, Al_2O_3) können die Eigenschaften der Gläser variiert werden. Farbige Gläser entstehen bei Zusatz bestimmter Metalloxide (z. B. FeO grün, Fe_2O_3 braun, CoO blau). Zu allgemeinen Eigenschaften von Gläsern siehe Seite 181.

28.7 Schwefel- und Stickstoff-Verbindungen des Kohlenstoffs

Kohlendisulfid (Kohlenstoffdisulfid, Schwefelkohlenstoff) ist eine flüchtige Flüssigkeit, die aus Schwefeldampf und Koks oder aus Schwefeldampf und Methan (Erdgas) hergestellt wird. Seine Molekularstruktur entspricht derjenigen von CO_2. Es ist ein gutes Lösungsmittel für unpolare Substanzen. Seine Anwendbarkeit wird durch seine Giftigkeit und seine leichte Entzündbarkeit beschränkt. Es wird zur Produktion von Kunstseide („Viskoseseide“) und von Tetrachlormethan (CCl_4, Abschnitt 32.1, S. 513) eingesetzt. Mit Sulfiden bildet CS_2 Trithiocarbonate (CS_3^{2-}), aus denen durch Zusatz von Säure die Trithiokohlensäure (H_2CS_3) als isolierbare, aber leicht zerfallende Verbindung erhältlich ist.

$$CH_4(g) + 4\,S \xrightarrow[600\,^\circ C]{(Al_2O_3)} CS_2 + 2\,H_2S$$

$$\langle S{=}C{=}S \rangle$$

$$CS_2 + S^{2-} \rightarrow CS_3^{2-}$$

Cyanwasserstoff, HCN, wird katalytisch bei hoher Temperatur aus Methan und Ammoniak hergestellt. Es ist eine sehr flüchtige und sehr giftige Flüssigkeit (Sdp. 26 °C), die bei der Produktion von Kunststoffen Bedeutung hat. HCN ist eine schwache Säure, die gut löslich in Wasser ist; die Lösung heißt *Blausäure*. Durch Neutralisation der Säure kommt man zu den Cyaniden, die ebenfalls sehr giftig sind. Das Cyanid-Ion ist isoelektronisch zum N_2- und CO-Molekül.

In Lösung zeigen Cyanide viele Ähnlichkeiten zu den Halogeniden. Wie beim Azid-Ion (S. 410) spricht man deshalb von einem Pseudohalogenid. Das Cyanid-Ion hat eine starke Tendenz, sich an Metall-Ionen anzulagern und Komplexe zu bilden, zum Beispiel:

$$CH_4(g) + NH_3(g) \xrightarrow[1200\,^\circ C]{(Pt)} HCN(g) + 3\,H_2(g)$$

oder

$$2\,CH_4(g) + 2\,NH_3(g) + 3\,O_2(g) \xrightarrow[1100\,^\circ C]{(Pt/Rh)} 2\,HCN(g) + 6\,H_2O(g)$$

$$H{-}C{\equiv}N| \qquad |C{\equiv}N|^-$$

Cyanid-Ion

$[Cr(CN)_6]^{3-}$	Hexacyanidochromat(III)-Ion
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	Hexacyanidoferrat(II)-Ion
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	Hexacyanidoferrat(III)-Ion
$[Ni(CN)_4]^{2-}$	Tetracyanidoniccolat(II)-Ion
$[Ag(CN)_2]^-$	Dicyanidoargentat(I)-Ion
$[Hg(CN)_4]^{2-}$	Tetracyanidomercurat(II)-Ion

In Lösung wird das Cyanid-Ion durch milde Oxidationsmittel (z. B. H_2O_2) zum Cyanat-Ion OCN^- oxidiert. Die entsprechende Säure (Cyansäure, HOCN) ist in wässriger Lösung nicht stabil und zerfällt zu CO_2 und NH_3. Das Cyanat-Ion ist isoelektronisch zum CO_2- und N_2O-Molekül sowie zum N_3^--Ion. Einen entsprechenden Aufbau hat auch das Thiocyanat-Ion, SCN^-. Thiocyanate entstehen durch Zusammenschmelzen eines Alkalimetallcyanids mit Schwefel. Beide, Cyanat und Thiocyanat, werden ebenfalls zu den Pseudohalogeniden gezählt.

$$\left[\langle O{=}C{=}N \rangle^{\ominus} \longleftrightarrow {}^{\ominus}|\underline{O}{-}C{\equiv}N|\right]^-$$

Cyanat-Ion

$$\left[|\overset{\ominus}{\underline{S}}{-}C{\equiv}N|\right]^-$$

Thiocyanat-Ion

Cu^{2+}-Ionen oxidieren Cyanid-Ionen zum Dicyan ($(CN)_2$), einem sehr giftigen Gas. Bei seiner Verbrennung mit Sauerstoff können sehr heiße Flammentemperaturen erreicht werden (bis 4800 °C).

$$2\,Cu^{2+}(aq) + 10\,CN^-(aq) \rightarrow 2\,Cu(CN)_4^{3-}(aq) + (CN)_2(g)$$

$$|N{\equiv}C{-}C{\equiv}N|$$

Dicyan

28.8 Allgemeine Eigenschaften der Elemente der 3. Hauptgruppe (Gruppe 13)

Von den Elementen der 3. Hauptgruppe, Bor, Aluminium, Gallium, Indium und Thallium ist nur das Bor ein Nichtmetall.

Einige Eigenschaften der Elemente der 3. Hauptgruppe sind in Tab. 28.3 zusammengestellt. Das Bor-Atom ist erheblich kleiner als die Atome der übrigen Elemente der Gruppe. Hiermit hängt der krasse Unterschied in den Eigenschaften von Bor einerseits und den übrigen Elementen dieser Gruppe andererseits zusammen. Allgemein haben Metalle im elementaren Zustand Atomradien, die über 120 pm liegen, und Nichtmetalle solche unter 120 pm.

Keines der Elemente der 3. Hauptgruppe bildet einfache Anionen. Der häufigste Oxidationszustand ist +III, wie für die Valenzelektronenkonfiguration s^2p^1

Tab. 28.3 Einige Eigenschaften der Elemente der 3. Hauptgruppe.

	Bor	Aluminium	Gallium	Indium	Thallium
Schmelzpunkt /°C	2076	660	30	157	304
Siedepunkt /°C	4000	2519	2204	2072	1473
Atomradius im elementaren Zustand /pm	80	143	135	167	170
Ionenradius, M^{3+} /pm	–	52	62	81	89
Ionisierungsenergie /(kJ · mol^{-1})					
erste	801	578	579	558	589
zweite	2427	1817	1978	1821	1971
dritte	3660	2745	2966	2704	2878
Normalpotenzial $E^0(M^{3+}\|M)$ /V	–	–1,67	–0,52	–0,34	+0,72

zu erwarten. Die Ionisierungsenergien für Bor sind wegen der geringen Atomgröße so hoch, dass B^{3+}-Ionen nie gebildet werden; die Energie zur Abspaltung von drei Elektronen kann weder durch Gitterenergie noch durch Hydratationsenthalpie aufgebracht werden. In Bor-Verbindungen sind die Atome kovalent gebunden. Bei den Verbindungen der übrigen Elemente, in denen diesen die Oxidationszahl +III zukommt, liegen kovalente Bindungen oder Ionenbindungen vor.

Gallium, Indium und Thallium können auch mit der Oxidationszahl +I auftreten (Valenzelektronenkonfiguration s^2). Die Bedeutung der niedrigeren Oxidationszahl nimmt mit der Ordnungszahl zu. Der Oxidationszustand +I ist beim Gallium von untergeordneter Bedeutung, Ga(III)-Verbindungen sind stabiler; beim Thallium ist es umgekehrt. Verbindungen mit dem Tl^+-Ion sind den Verbindungen der Alkalimetalle ähnlich. Tl(III)-Verbindungen sind starke Oxidationsmittel ($E^0(Tl^{3+}|Tl^+)$ = +1,25 V).

Die Oxide und Hydroxide zeigen den üblichen Gang eines abnehmenden Säurecharakters bei zunehmender Ordnungszahl des Elements. B_2O_3 und Borsäure, $B(OH)_3$, sind sauer, die Aluminium- und Gallium-Verbindungen sind amphoter und In_2O_3 und Tl_2O_3 sind basisch. Die chemischen Eigenschaften der metallischen Elemente Aluminium, Gallium, Indium und Thallium werden in Abschnitt 29.8 (S. 462) besprochen.

28.9 Elementares Bor

28

Bor kommt in der Natur nur in Verbindungen vor; es hat einen Massenanteil von $3 \cdot 10^{-4}$% in der Erdkruste. Die wichtigsten Mineralien sind:

Kernit	$Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 2\,H_2O$
Borax	$Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 8\,H_2O$
Colemanit	$Ca[B_3O_4(OH)_3] \cdot H_2O$
Ulexit	$NaCa[B_5O_6(OH)_6] \cdot 5\,H_2O$

$$2\,BCl_3 + 3\,H_2 \rightarrow 2\,B + 6\,HCl$$

Kristallines Bor erhält man durch Reduktion von Bortrichlorid oder Bortribromid mit Wasserstoff an einem glühenden Wolframdraht (1500 °C). Die schwarzen Kristalle scheiden sich an dem Draht ab. Sie sind sehr hart, glänzen metallisch, haben aber nur eine geringe elektrische Leitfähigkeit. Diese Eigenschaften erinnern an diejenigen von Halbmetallen, die eine durch kovalente Bindungen zusammengehaltene Gerüststruktur haben.

Bor ist polymorph. Charakteristische Baugruppe in allen Bor-Modifikationen ist das B_{12}-Ikosaeder, ein regelmäßiger Körper mit 12 Ecken und 20 dreieckigen Flächen (Abb. 28.13). Im α-rhomboedrischen Bor sind die Ikosaeder ähnlich wie in einer kubisch-dichtesten Kugelpackung angeordnet; jedes Bor-Atom ist an Bindungen innerhalb seines Ikosaeders und an einer Bindung zu einem benachbarten Ikosaeder beteiligt. Die Verknüpfung der Ikosaeder in den anderen Bor-Modifikationen ist komplizierter.

In Kristallen von Metallen stehen nicht genug Elektronen zur Verfügung, um kovalente Bindungen zwischen benachbarten Metall-Atomen auszubilden; die Valenzelektronen stehen dem Kristall als Ganzes in Form eines „Elektronengases" zur Verfügung (Abschnitt 9.9, S. 146). Auch beim Bor reicht die Zahl der Valenzelektronen nicht aus, um den Zusammenhalt des Kristalls mit normalen kovalenten Bindungen zu ermöglichen. Die hohe Ionisierungsenergie lässt aber auch die Abgabe der Valenzelektronen an ein metallisches Elektronengas nicht zu. Unter diesen Voraussetzungen ergeben sich für das Bor Bindungsverhältnisse, die einmalig unter allen Elementen sind.

Die Bindungsverhältnisse werden mit **Mehrzentrenbindungen** erklärt. In einer normalen kovalenten Bindung werden zwei Atome durch ein gemeinsames Elektronenpaar zusammengehalten; diese Art Zweizentrenbindung ist auch für einen Teil der Bindungen anzunehmen, die zwischen Atomen verschiedener Ikosaeder im α-rhomboedrischen Bor vorhanden sind. In einer *Dreizentrenbindung* überlappen sich die Orbitale von drei Atomen; die Atome werden durch ein Molekülorbital zusammengehalten, das mit einem Elektronenpaar besetzt ist und an dem drei Atome beteiligt sind (Abb. 28.14; siehe auch die BHB-Bindung, Abschnitt 28.11 und Abschnitt 9.6, S. 140 und S. 146). Mehrzentrenbindungen sorgen für den Zusammenhalt im B_{12}-Ikosaeder.

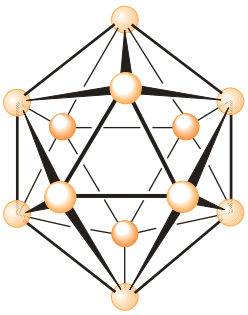


Abb. 28.13 Anordnung der Atome in einem B_{12}-Ikosaeder.

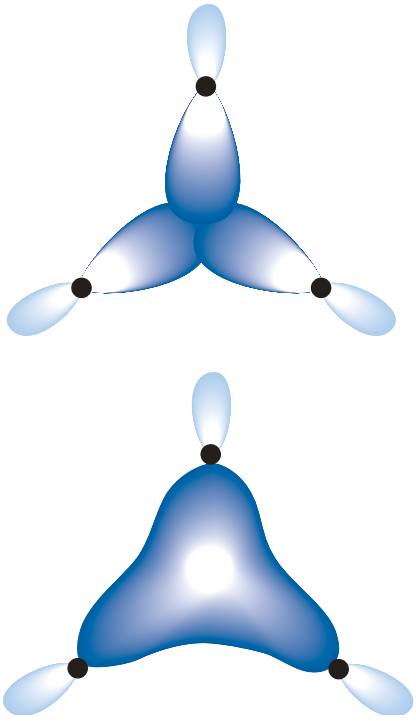


Abb. 28.14 Schema für die Bildung einer Dreizentrenbindung zwischen drei Bor-Atomen durch Überlagerung von drei einzelnen Orbitalen.

28.10 Bor-Verbindungen

Bei sehr hohen Temperaturen (2000 °C) reagiert Bor mit vielen Metallen unter Bildung von **Boriden**. Es handelt sich um sehr harte, chemisch widerstandsfähige und elektrisch leitende Verbindungen mit einer großen Variationsbreite in der Zusammensetzung, zum Beispiel:

M_2B MB MB_2 MB_4 MB_6 MB_{12}

Manche sind Einlagerungsverbindungen, in anderen sind Ketten, Doppelketten, Oktaeder oder Schichten von Bor-Atomen vorhanden. Anders als die übrigen Boride hydrolisiert MgB_2, wobei ein Gemisch von Borhydriden entsteht.

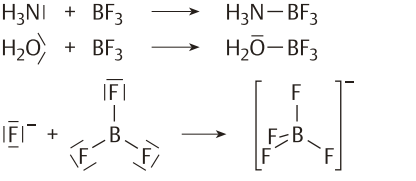
Bei hohen Temperaturen reagiert Bor mit Stickstoff oder Ammoniak, dabei entsteht Bornitrid, BN. Diese 3,5-Verbindung ist isoelektronisch mit Kohlenstoff und hat eine Schichtenstruktur wie Graphit mit einander abwechselnden B- und N-Atomen (vgl. Abschnitt 27.5, S. 408). Unter hohem Druck wandelt sich Bornitrid in eine andere Modifikation um, deren Struktur dem Diamanten entspricht und die fast so hart wie Diamant ist.

Mit Halogenen reagiert Bor bei hohen Temperaturen unter Bildung von **Trihalogeniden**. Technisch wird BF_3 aus B_2O_3, Calciumfluorid und Schwefelsäure hergestellt; aus Letzteren entsteht zunächst Fluorwasserstoff, der unter der wasserentziehenden Wirkung der Schwefelsäure mit dem Boroxid reagiert. Bortrichlorid wird durch reduzierende Chlorierung (Abschnitt 24.5, S. 377) aus Boroxid, Kohle und Chlor hergestellt.

BF_3 und BCl_3 sind Gase, BBr_3 ist flüssig, BI_3 ist fest. Die Moleküle der Trihalogenide sind dreieckig-planar. Das Bor-Atom hat kein Elektronenoktett und ist daher begierig, mit Elektronenpaar-Donatoren (Lewis-Basen) zu reagieren. Die Borhalogenide sind starke Lewis-Säuren, die in dieser Funktion eine Rolle in der synthetischen Chemie spielen.

$$B_2O_3(s) + 6\,HF \xrightarrow{H_2SO_4} 2\,BF_3(g) + 3\,H_2O$$

$$B_2O_3(s) + 3\,C(s) + 3\,Cl_2(g) \rightarrow 2\,BCl_3(g) + 3\,CO(g)$$



Tetrafluoridoborat, tetraedrisch, isoelektronisch zu CF_4

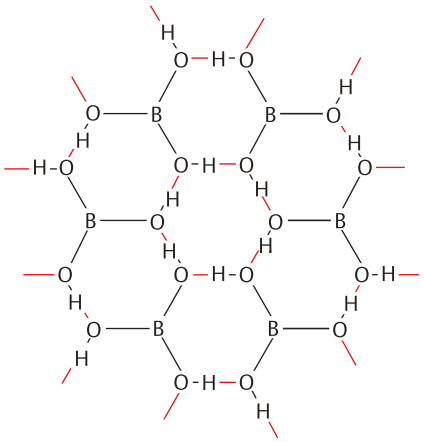
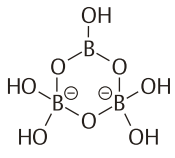


Abb. 28.15 Anordnung der Atome in einer Schicht eines Borsäure-Kristalls. Farbige Linien symbolisieren Wasserstoff-Brücken.

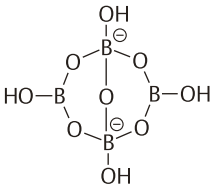
Beim Ansäuern einer wässrigen Borat-Lösung kristallisiert die in Wasser nur mäßig lösliche **Borsäure** $B(OH)_3$ aus. Sie bildet weiche, schuppige Kristalle, die aus ebenen Schichten bestehen, in denen die $B(OH)_3$-Moleküle über Wasserstoff-Brücken zusammengehalten werden (Abb. 28.15). Borsäure und Borate sind toxisch. In wässriger Lösung wirkt Borsäure als schwache, einprotonige Säure; in verdünnter Lösung wird die Ionisierung durch folgende Gleichung wiedergegeben:

$$H_2O{-}B(OH)_3(aq) \rightleftarrows H^+(aq) + B(OH)_4^-(aq)$$

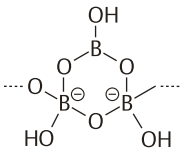
Das tetraedrisch gebaute Tetrahydroxidoborat-Ion $B(OH)_4^-$ kommt nur in verdünnten oder in stark basischen Lösungen vor. Bei *p*H-Werten unter 12 kommt es in konzentrierten Lösungen zu Kondensationsreaktionen, bei denen unter Wasserabspaltung Polyborat-Ionen entstehen. Polyborat-Ionen treten auch in den natürlich vorkommenden Borat-Mineralien auf (vgl. S. 438). In den Polyborat-Ionen können BO_4-Tetraeder und BO_3-Dreiecke vorkommen, die über gemeinsame O-Atome verknüpft sind; die Vielfalt der Strukturmöglichkeiten ist noch größer als bei den Silicaten.



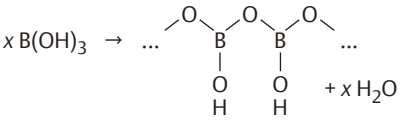
$[B_3O_3(OH)_5]^{2-}$



$[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$



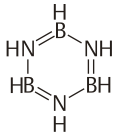
(polymer)
$[B_3O_4(OH)_3^{2-}]_n$



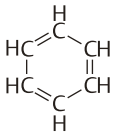
Beim Erhitzen von Borsäure auf 170 °C wird Wasser abgespalten und Metaborsäure (HBO_2) entsteht. Bei Zusatz von Wasser bildet sich $B(OH)_3$ zurück. Obwohl eine große Zahl von strukturell unterschiedlichen Boraten bekannt ist, kennt man in reiner Form nur die genannten zwei Säuren (Metaborsäure bildet mehrere Modifikationen mit unterschiedlicher Molekularstruktur).

Aus Metaborsäure bildet sich beim Erhitzen Dibortrioxid (B_2O_3), das auch beim Verbrennen von Bor in Luft entsteht. Es ist hygroskopisch und reagiert mit Wasser zu Borsäure. B_2O_3, das schwierig zu kristallisieren ist, wird meist als glasartige Substanz erhalten.

Zahlreiche Verbindungen, in denen Bor- und Stickstoff-Atome in gleicher Anzahl vorhanden sind, zeigen Ähnlichkeit zu organischen Verbindungen. Ein Beispiel ist das Borazin ($B_3N_3H_6$), das in seiner Molekülstruktur und in seinen physikalischen Eigenschaften weitgehend dem isoelektronischen Benzol (C_6H_6) entspricht.



Borazin
(Borazol)
BN-Bindungslänge 144 pm
Sdp. 55 °C



Benzol
CC-Bindungslänge 140 pm
Sdp. 80 °C

28.11 Borane (Borhydride)

Borane nennt man die Hydride des Bors, die vor allem von Alfred Stock und N. Lipscomb erforscht wurden. Die Mehrzahl von ihnen entspricht einer der allgemeinen Formeln

B_nH_{n+4} n = 2, 5, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18
B_nH_{n+6} n = 4, 5, 6, 8, 9, 10, 13, 14, 20

Ein paar weitere Borane haben andere Zusammensetzungen. Das einfachste Borhydrid ist Diboran, B_2H_6. Das Molekül BH_3 ist in freier Form nicht fassbar. Es kann mit Lewis-Basen abgefangen werden, beispielsweise mit NH_3 als $H_3N{-}BH_3$. BH_3 wird als Zwischenprodukt bei einigen Reaktionen angenommen.

Diboran ist ein farbloses, giftiges, unangenehm riechendes und leicht entzündliches Gas. Es ist selbstentzündlich, wenn es Spuren von höheren Boranen (z. B. B_5H_9) enthält, die sich in Kontakt mit Luft spontan entzünden. Die Synthese von Diboran kann durch Reaktion von Lithiumhydrid mit BF_3 oder von Lithiumtetrahydridoaluminat, $LiAlH_4$, mit BCl_3 in Diethylether erfolgen.

Höhere Borane entstehen beim Erhitzen von Diboran unter verschiedenen Bedingungen. Mit Wasser reagieren alle Borane mehr oder weniger schnell unter Bildung von Borsäure und Wasserstoff.

Abb. 28.16 zeigt die Molekülstruktur von Diboran. Jedes Bor-Atom ist mit zwei Wasserstoff-Atomen über die üblichen kovalenten Zweizentrenbindungen verknüpft („terminale Wasserstoff-Atome"). Die beiden BH_2-Fragmente werden über zwei verbrückende H-Atome mittels zwei BHB-Dreizentrenbindungen zusammengehalten. Die Bor-Atome und die terminalen H-Atome liegen in einer Ebene, die verbrückenden H-Atome liegen über und unter dieser Ebene.

Für jedes Bor-Atom im B_2H_6-Molekül kann man einen Satz von vier tetraedrisch orientierten sp^3-Hybridorbitalen annehmen. Mit je zwei sp^3-Orbitalen werden die normalen Zweizentrenbindungen zu den terminalen H-Atomen geknüpft. Jede Dreizentrenbindung kommt durch Überlappung von je einem sp^3-Orbital der beiden Bor-Atome und dem *s*-Orbital des Wasserstoff-Atoms zustande (Abb. 28.16). Von den insgesamt zwölf verfügbaren Valenzelektronen (sechs aus den beiden B-Atomen und sechs aus den sechs H-Atomen) werden vier Elektronenpaare für die terminalen B—H-Bindungen benötigt, die übrigen zwei Elektronenpaare besetzen je eines der Dreizentren-Molekülorbitale. Die Bindungslänge zwischen einem Bor-Atom und einem terminalen H-Atom ist kürzer als diejenige zwischen einem Bor-Atom und einem verbrückenden H-Atom, wodurch eine stärkere Bindung für das terminale H-Atom zum Ausdruck kommt. Zur Theorie der Dreizentren-Bindung siehe Seite 141f.

Die höheren Borane haben komplizierte Strukturen, bei denen BBB- und BHB-Dreizentrenbindungen sowie BH- und BB-Zweizentrenbindungen vorkommen. Die Atomgerüste in den Molekülen von einigen höheren Boranen entsprechen Fragmenten aus dem B_{12}-Ikosaeder, wie es im elementaren Bor vorkommt.

Durch Anlagerung von Hydrid-Ionen oder Abspaltung von Protonen können aus den Boranen Hydridoborate erhalten werden. Das wichtigste ist das Tetrahydridoborat mit dem tetraedrischen BH_4^--Ion, das isoelektronisch zum CH_4-Molekül ist. Es ist durch Reaktion von Lithiumhydrid mit B_2H_6 oder BF_3 herstellbar.

Lithiumtetrahydridoborat und generell alle Alkalimetallhydridoborate sind ionisch aufgebaut und dienen als starke Reduktionsmittel. Zahlreiche weitere Hydridoborate sind bekannt, zum Beispiel $B_3H_8^-$, $B_{10}H_{13}^-$ und $B_{12}H_{12}^{2-}$. Die Bor-Atome im $B_{12}H_{12}^{2-}$-Ion bilden ein reguläres Ikosaeder.

$$6\,LiH + 8\,BF_3 \rightarrow 6\,Li[BF_4] + B_2H_6$$
$$3\,Li[AlH_4] + 4\,BCl_3 \rightarrow 3\,Li[AlCl_4] + 2\,B_2H_6$$

$$2\,B_2H_6 \xrightarrow{120^\circ C} B_4H_{10} + H_2$$
$$5\,B_2H_6 \xrightarrow{160^\circ C} B_{10}H_{14} + 8\,H_2$$

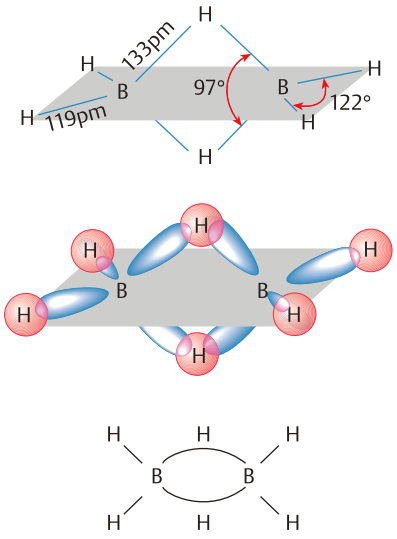


Abb. 28.16 Das Diboran-Molekül. Oben: Struktur. **Mitte:** vereinfachte Wiedergabe der sich überlappenden Orbitale. **Unten:** in Valenzstrichformeln übliche Schreibweise; jede Linie, auch eine gebogene Linie, symbolisiert ein Elektronenpaar.

$$2\,LiH + B_2H_6 \rightarrow 2\,Li[BH_4]$$
$$4\,LiH + BF_3 \rightarrow Li[BH_4] + 3\,LiF$$

Übungsaufgaben

(Lösungen s. S. 654)

28.1 Warum neigt Kohlenstoff mehr als andere Elemente zur Bildung von Bindungen unter gleichen Atomen?

28.2 Klassifizieren Sie folgende Carbide:

a. TaC
b. SrC_2
c. Al_4C_3
d. SiC
e. V_2C

Welche davon sind gute elektrische Leiter?

28.3 Zeichnen Sie die Elementarzelle von Diamant. Heben Sie einen der Sechsringe hervor, der in der Struktur vorkommt.

28.4 Wie sind die Bindungsverhältnisse in einer Kohlenstoff-Nanoröhre?

28.5 Benennen Sie:

a. HCN(g)
b. HCN(aq)
c. KCN
d. KOCN
e. KSCN
f. $NaHCO_3$
g. Na_2CO_3

28.6 Formulieren Sie die Gleichungen für die Reaktionen von CO(g) mit:

a. Cl_2
b. S
c. O_2
d. FeO
e. Ni

28.7 Formulieren Sie die Gleichungen für die Reaktionen von Wasser mit:

a. CaC_2
b. Al_4C_3
c. CO_2
d. $CaCO_3$ und CO_2

28.8 Formulieren Sie die Gleichungen für folgende Reaktionen:

a. $CaCO_3(s)$ und $SiO_2(s)$ beim Erhitzen
b. $CaCO_3(s)$ beim Erhitzen
c. $CaCO_3(s)$ und $H^+(aq)$

28.9 Zeichnen Sie die Valenzstrichformeln für:

a. CO_2
b. CN^-
c. OCN^-
d. CS_2
e. C_2H_2
f. CS_3^{2-}
g. Si_2H_6
h. $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$

28.10 Bestimmen Sie die Struktur des Anions in der Zintl-Phase Ba_3Si_4. Das Anion ist ein Molekül aus 4 Si-Atomen. Die Struktur des Anions ergibt sich durch Anwendung der Oktettregel und der Valenzelektronenpaarabstoßung.

28.11 Vergleichen Sie die Verbindungen CF_4, SiF_4 und BF_3 bezüglich ihrer Reaktivität gegenüber F^- und H_2O. Worauf beruhen die Unterschiede?

28.12 Formulieren Sie die Gleichungen für folgende Reaktionen:

a. B_2O_3 und Mg beim Erhitzen
b. BBr_3 und H_2 beim Erhitzen
c. B und N_2 beim Erhitzen
d. B_2O_3 und H_2O
e. $B(OH)_3$ und $OH^-(aq)$
f. $B(OH)_3$ beim mäßigen Erhitzen
g. $B(OH)_3$ beim starken Erhitzen
h. LiH und B_2H_6

28.13 Im Ion $B_4H_7^-$ bilden die B-Atome eine trigonale Pyramide und an jedes B-Atom ist ein terminales H-Atom gebunden. Ein Bor-Atom ist nur an normalen Zweizentrenbindungen beteiligt, davon drei zu den anderen drei Bor-Atomen. Machen Sie einen Strukturvorschlag mit Hilfe von BHB-Dreizentrenbindungen. Beachten Sie die Gesamtzahl der Elektronen und die Oktettregel.

29 Metalle

Zusammenfassung

Metallurgie ist die Lehre der Gewinnung von Metallen aus Erzen und ihrer Verarbeitung. Zu den metallurgischen Prozessen gehört die *Aufbereitung von Erzen*, die *Reduktion* zum Metall und dessen *Raffination*. Bei der Aufbereitung wird das interessierende Mineral aus dem Erz mit physikalischen oder chemischen Methoden angereichert. Dazu gehören die *Flotation*, die *magnetische Trennung*, das *Seigern* und die *Laugung*. Außerdem kann das Mineral in eine zur weiteren Verarbeitung geeignete Form gebracht werden, wie zum Beispiel beim Rösten von Sulfiden.

Bei der *Reduktion* wird das Metall erhalten. Vielfach erfolgt die Reduktion bei hoher Temperatur. Zur Entfernung von Gangart (anhaftendes Gestein) dienen Zuschläge, mit denen *Schlacke* entsteht. Einige Metalle können allein durch Erhitzen schon reduziert werden (z. B. Quecksilber); im Falle der Kupfer- und Blei-Gewinnung wird die *Röstreaktion* von Sulfiden durchgeführt, bei der das Metall und SO_2 entstehen. Kohle ist ein vielbenutztes Reduktionsmittel, um Metalle aus Oxiden zu gewinnen (z. B. Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Sn, Sb). Die Eisen-Gewinnung erfolgt im Hochofen, in dem Kohlenmonoxid das eigentliche Reduktionsmittel ist. Beim *Goldschmidt-Verfahren* wird ein Metalloxid (z. B. Cr_2O_3) mit Aluminium reduziert. Metallhalogenide (z. B. $TiCl_4$) werden mit Natrium, Magnesium oder Calcium nach dem *Kroll-Verfahren* reduziert. Wasserstoff ist das Reduktionsmittel zur Gewinnung bestimmter Metalle (z. B. Mo, W), die bei der Reduktion mit Kohlenstoff Carbide bilden würden. Metalle der 1. und 2. Hauptgruppe und Aluminium werden durch Elektrolyse aus Salzschmelzen hergestellt.

Die *Raffination* dient zur Reinigung des Metalls, außerdem können bestimmte Substanzen zum Erzielen bestimmter Eigenschaften zugesetzt werden. Zu den Raffinationsprozessen gehören: *Seigern, Destillation*, der *Parkes-Prozess*, das *Zonenschmelzen*, die *elektrolytische Raffination* und das *van Arkel-de-Boer-Verfahren*. Das Letztere ist ein Beispiel für eine *chemische Transportreaktion*, die auch beim *Mond-Verfahren* zur Reinigung von Nickel angewandt wird. Roheisen wird nach dem *Sauerstoff-Blasverfahren* oder dem *Elektrostahl-Verfahren* in Stahl umgewandelt.

Die *Alkalimetalle* sind die Elemente der 1. Hauptgruppe. Sie sind weich, haben geringe Dichten und niedrige Schmelz- und Siedepunkte. Sie sind sehr reaktionsfähige Reduktionsmittel. Wichtige Natrium-Verbindungen sind Natriumhydroxid und Natriumcarbonat (Soda); Natriumcarbonat wird nach dem *Solvay-Verfahren* hergestellt. Die *Erdalkalimetalle* sind die Elemente der 2. Hauptgruppe. Sie sind ebenfalls sehr reaktionsfähig. Ihre Dichten, Schmelz- und Siedepunkte liegen höher als bei den Alkalimetallen. Durch „Brennen“ von Kalkstein ($CaCO_3$) wird Calciumoxid gewonnen, aus dem mit Wasser Calciumhydroxid entsteht; Calciumhydroxid ist die billigste Base. Kalkstein löst sich unter Mitwirkung von Kohlendioxid als Calciumhydrogencarbonat in Gewässern, wodurch „hartes Wasser“ entsteht.

Die *Metalle der 3. Hauptgruppe* haben relativ niedrige Schmelzpunkte und sind mäßig reaktiv. In ihren Verbindungen treten sie vor allem mit der Oxidationszahl +III auf, bei den schwereren spielt auch die Oxidationszahl +I eine Rolle. In den meisten ihrer Verbindungen liegen kovalente Bindungen vor.

In der *4. Hauptgruppe* ist Germanium ein Halbleiter, Zinn und Blei sind Metalle. Sie treten mit den Oxidationszahlen +II und +IV auf.

Die *Übergangsmetalle* zeigen eine große Vielfalt von Eigenschaften. Sowohl die *ns*- als auch die (*n* –1)*d*-Elektronen beteiligen sich an den Bindungen. Die meisten Übergangsmetalle können in mehreren Oxidationsstufen auftreten; bei den Elementen bis zur 7. Nebengruppe (4. Periode) bzw. bis zur 8. Nebengruppe (5. und 6. Periode) ist die höchstmögliche Oxidationszahl gleich der Gruppennummer.

Übersicht

29.1 **Physikalische Eigenschaften von Metallen** · *444*
29.2 **Vorkommen von Metallen** · *446*
29.3 **Metallurgie: Aufbereitung von Erzen** · *447*
29.4 **Metallurgie: Reduktion** · *449*
29.5 **Metallurgie: Raffination** · *454*
29.6 **Die Alkalimetalle** · *455*
29.7 **Die Erdalkalimetalle** · *458*
29.8 **Die Metalle der 3. Hauptgruppe** · *462*
29.9 **Die Metalle der 4. Hauptgruppe** · *464*
29.10 **Die Übergangsmetalle** · *466*
29.11 **Die Lanthanoide** · *472*

Übungsaufgaben · *474*

Schlüsselworte (s. Glossar)

Metallurgie
Erz
Gangart

Erzanreicherung
Raffination
Flotation
Seigern
Bayer-Verfahren
Laugung
Cyanid-Laugerei

Schlacke
Rösten von Erzen
Röstreaktion

Hochofen
Direkt-Reduktionsverfahren
Sauerstoff-Blasverfahren
Elektrostahl-Verfahren

Thermit-Verfahren (Goldschmidt-Verfahren)
Kroll-Prozess

Downs-Zelle
Hall-Héroult-Prozess
Parkes-Verfahren
Van Arkel-de Boer-Verfahren

Chemische Transportreaktion
Mond-Verfahren
Zonenschmelzen

Alkalimetalle
Solvay-Verfahren
Erdalkalimetalle

Übergangsmetalle
Edelmetalle
Pigment

Lanthanoide (seltene Erden)
Lanthanoiden-Kontraktion

Gegen Ende der Perioden der Übergangsmetalle finden sich die Edelmetalle in der 5. und 6. Periode. Andere Metalle sind reaktionsfähiger und werden zum Beispiel durch verdünnte Säuren oxidiert. Als Folge der *Lanthanoiden-Kontraktion* sind die Nebengruppenelemente der 5. und 6. Periode einander sehr ähnlich.

Die *Lanthanoide* fallen durch die große Ähnlichkeit ihrer Eigenschaften auf. Es sind sehr reaktionsfähige Metalle, die in ihren Verbindungen überwiegend in der Oxidationszahl +III auftreten.

Mehrere physikalische und chemische Eigenschaften sind charakteristisch für Metalle und werden zur entsprechenden Klassifizierung der Elemente herangezogen. Metalle haben eine große elektrische Leitfähigkeit, große Wärmeleitfähigkeit, metallischen Glanz, und sie sind bei Krafteinwirkung verformbar, ohne dass es zum Bruch kommt. Die Elemente neigen zur Bildung von Kationen durch Abgabe von Elektronen und ihre Oxide und Hydroxide sind basisch.

Mehr als drei Viertel aller bekannten Elemente sind Metalle. Eine Stufenlinie im Periodensystem markiert die Grenze zwischen Metallen und Nichtmetallen. Die Nichtmetalle stehen in der oberen rechten Ecke des Periodensystems (s. Ausklapptafel im hinteren Buchdeckel). Die Grenze ist nicht scharf; die Elemente in ihrer Nähe sind weder typische Metalle noch typische Nichtmetalle, ihre Eigenschaften liegen zwischen den Extremen. Zur chemischen Bindung in Metallen siehe Abschnitt 9.9, S. 146).

29.1 Physikalische Eigenschaften von Metallen

Die **Dichten** der Metalle sind sehr unterschiedlich. Von allen bei Raumtemperatur festen Elementen hat Lithium die geringste und Osmium die höchste Dichte. Die Mehrzahl der Metalle hat relativ hohe Dichten. Die Elemente der 1. und 2. Hauptgruppe sind Ausnahmen zu dieser allgemeinen Feststellung. Die dichteste Packung der Atome in den Kristallstrukturen der meisten Metalle erklärt ihre relativ hohe Dichte.

In Abb. 29.1 sind die Dichten der Metalle der 4., 5. und 6. Periode gegen die Gruppennummer aufgetragen. Jede Kurve erreicht ihr Maximum etwa bei der 8. Nebengruppe (Eisen, Ruthenium, Osmium). Dieser Kurvenverlauf spiegelt den Gang der Atomradien wider. Die Atomradien erreichen in jeder Periode ein Minimum bei dem Element mit der jeweils höchsten Dichte. Die Metalle der 1. Hauptgruppe haben die größten Atomradien und die geringsten Atommassen in ihrer Periode; diese Faktoren und ihre Kristallstrukturen verleihen ihnen vergleichsweise niedrige Dichten.

Die **Schmelzpunkte** der Metalle zeigen in Abhängigkeit der Gruppennummer einen ähnlichen Gang in jeder Periode (Abb. 29.2). Auch hier fällt das Maximum etwa in der Mitte der Kurven auf. Kurven für die Siedepunkte, Schmelzenthalpien, Verdampfungsenthalpien und Härten zeigen ebenfalls etwa den gleichen Verlauf. Die Stärke der Bindung erreicht demnach in jeder Periode etwa in der Mitte der Reihe der Nebengruppenelemente ein Maximum, d. h. wenn etwa 5 bis 6 Valenzelektronen pro Atom vorhanden sind.

Zur Erklärung des Maximums der Stärke der Bindung bei sechs Valenzelektronen pro Atom betrachten wir die zugehörigen Bänder (Bändertheorie, Abschnitt 9.9, S. 146). Abb. 29.3 zeigt in schematisierter Form die Bänder, die sich aus den Orbitalen der Valenzschale der Atome der 4. Periode ergeben. Wegen einer starken Wechselwirkung zwischen den 4*s*-Orbitalen ist das 4*s*-Band besonders breit. Maximal können zwei Elektronen pro Atom im *s*-Band und zehn Elektronen pro Atom im *d*-Band untergebracht werden. In der Reihe der Elemente

K – Ca – Sc – Ti – V – Cr

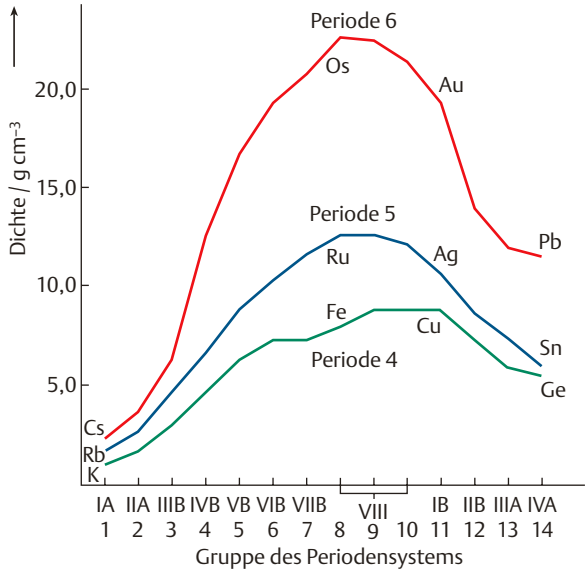


Abb. 29.1 Dichten der Metalle der 4., 5. und 6. Periode.

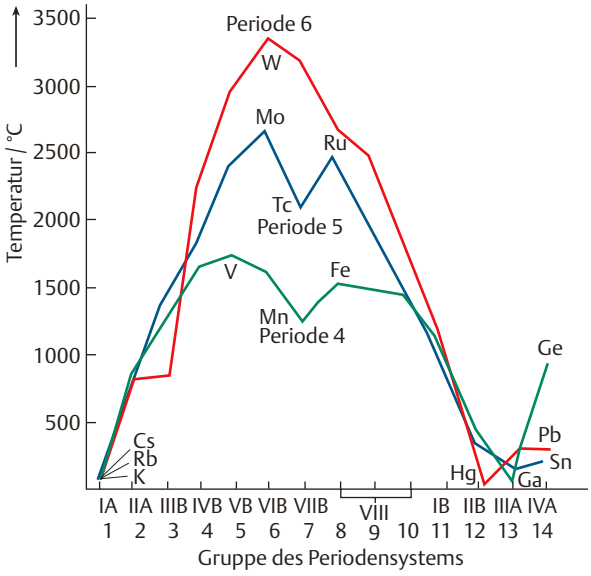


Abb. 29.2 Schmelzpunkte der Metalle der 4., 5. und 6. Periode.

kommt von Element zu Element ein Valenzelektron pro Atom hinzu, das ein bindendes Orbital in der unteren Hälfte des 4*s*- oder 3*d*-Bands besetzt. Die Bindungsstärke nimmt zu. Ab dem 7. Valenzelektron müssen antibindende Orbitale in der oberen Hälfte des 3*d*-Bands besetzt werden, womit die Bindungen wieder geschwächt werden.

Die charakteristischsten Eigenschaften der Metalle sind ihre Verformbarkeit, ihr Glanz, die Wärmeleitfähigkeit und die elektrische Leitfähigkeit. Typische Werte für die Leitfähigkeit sind:

Metalle: 10^6 bis 10^8 S/m
Halbleiter: 10^{-3} bis 10^3 S/m
Isolatoren: 10^{-10} bis 10^{-8} S/m

In Tab. 29.1 sind **elektrische Leitfähigkeiten** für einige Metalle aufgeführt. Besonders gute Leiter sind die Metalle der 1. Nebengruppe (Kupfer, Silber, Gold). Periodische Tendenzen sind kaum erkennbar. Im Allgemeinen entspricht der Gang der Wärmeleitfähigkeiten dem der elektrischen Leitfähigkeiten.

Tab. 29.1 Elektrische Leitfähigkeiten der Metalle bei 0°C in MS/m.

Li 11,8	Be 18														
Na 23	Mg 25												Al 40		
K 15,9	Ca 23	Sc 1,9	Ti 1,2	V 0,6	Cr 6,5	Mn 20	Fe 11,2	Co 16	Ni 16	Cu 65	Zn 17	Ga 2,2			
Rb 8,6	Sr 3,3	Y 1,7	Zr 2,4	Nb 4,4	Mo 23	Tc 5,6	Ru 8,5	Rh 22	Pd 10	Ag 66	Cd 15	In 12	Sn 10	Sb 2,8	
Cs 5,6	Ba 1,7	La 1,7	Hf 3,4	Ta 7,2	W 20	Re 5,3	Os 11	Ir 20	Pt 10	Au 49	Hg 1	Tl 7,1	Pb 5,2	Bi 1	

Der Kehrwert $1/R$ des elektrischen Widerstandes R ist das **elektrische Leitvermögen**; es wird in Siemens (S) gemessen; $1\ S = 1\ \Omega^{-1}$. Das Leitvermögen eines Drahtes ist proportional zu seinem Querschnitt a und umgekehrt proportional zu seiner Länge l:

$$1/R = k \cdot a/l$$

Die Größe k ist eine stoffspezifische Konstante, die *Leitfähigkeit*. Wenn a in m^2 und l in m gemessen wird, ist die Einheit für k S/m.

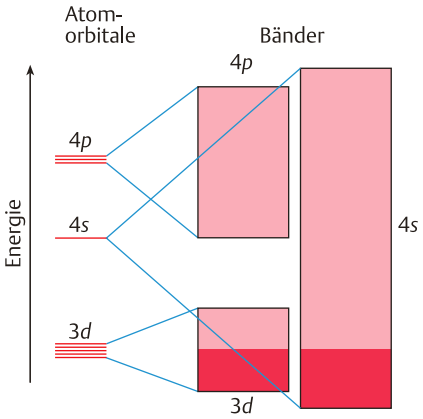


Abb. 29.3 Bänder bei Elementen der 4. Periode. Dunkle Farbe markiert den besetzten Bereich bei 6 Valenzelektronen pro Atom (im 3*d*-Band sind die einzelnen Energieniveaus erheblich dichter gedrängt als im 4*s*-Band, es kann 5-mal so viele Elektronen aufnehmen).

Metalle lassen sich gut verformen. Die Bindungsverhältnisse in einem Metall lassen diese Eigenschaft verstehen. Wenn unter einer Krafteinwirkung die Metall-Ionen in einem Metall aneinandergleiten, bleiben sie ständig im Elektronengas eingebettet, die Bindungskräfte bleiben erhalten. Metalle stehen damit im Gegensatz zu Ionenkristallen und zu kovalent gebundenen Gerüststrukturen (Abschnitt 12.1, S. 182; s. Abb. 12.3).

29.2 Vorkommen von Metallen

Ein **Erz** ist ein natürlich vorkommendes Material, aus dem ein Metall mit vertretbarem Aufwand gewonnen werden kann. Die wichtigsten Typen von Erzen und zugehörige Beispiele sind in Tab. 29.2 zusammengestellt. Einige Edelmetalle kommen in der Natur gediegen, d. h. elementar vor; für einige von ihnen sind diese Vorkommen die bedeutendsten Quellen (Ag, Au, Pd, Pt, Rh, Ir, Ru, Os). Die größte Masse der verarbeiteten Erze sind Oxide, gefolgt von Sulfiden, die in der Regel durch Rösten zunächst ebenfalls in Oxide überführt werden. Auch aus Carbonaten gewinnt man durch thermische Zersetzung zunächst Oxide.

Silicate sind besonders häufige Mineralien. Die Gewinnung eines Metalls aus einem Silicat ist jedoch sehr aufwendig und kostspielig. Nur Elemente, für die es keine anderen Erze in ausreichender Menge gibt, werden aus Silicaten gewonnen. Phosphate sind allgemein selten.

Etliche Metalle kommen als Begleiter von anderen Metallen in Erzen vor und fallen bei der Aufarbeitung als Nebenprodukte an. Cadmium wird zum Beispiel als Nebenprodukt bei der Zinkgewinnung erhalten.

Erze enthalten in der Regel unterschiedliche Mengen von „Gangart“, d. h. unerwünschte Mineralien und Gesteine wie Quarz, Ton oder Granit. Die Konzentration des erwünschten Metalls muss groß genug sein, um seine Gewinnung chemisch, verfahrenstechnisch und mit vertretbaren Kosten zu ermöglichen. Erze mit niedriger Konzentration werden nur verarbeitet, wenn dies durch ein einfaches und preisgünstiges Verfahren möglich ist oder wenn das Metall selten und wertvoll ist. Die erforderliche Mindestkonzentration schwankt stark von Metall zu Metall. Ein Aluminium- oder Eisen-Erz muss mindestens 30 % des Metalls enthalten; bei einem Kupfer-Erz können es weniger als 1 % sein.

Meerwasser

Im Meerwasser finden sich fast alle chemischen Elemente, die meisten nur in Spurenmengen. Die Zusammensetzung variiert regional etwas. Der Gesamt-Salzgehalt liegt bei 3,5 % Massenanteil. Die Hauptbestandteile sind:

	β /(mg/L)		β /(mg/L)
Na^+	10700	Cl^-	19500
Mg^{2+}	1290	SO_4^{2-}	2710
Ca^{2+}	410	HCO_3^-	110
K^+	380	Br^-	67
Sr^{2+}	8	$B(OH)_4^-$	29
Li^+	0,2	NH_4^+; NO_3^-	~2
Rb^+	0,1	H_4SiO_4	2,1
		F^-	1,4

Mineralwasser

In heißem Wasser unter Druck lösen sich viele Mineralien ein wenig. Mineralwasser enthält deshalb Metall-Ionen aus fast dem gesamten Periodensystem (überwiegend in Spurenmengen, einschließlich Radium und Uran). Die Hauptkomponenten sind meistens:

	β /(mg/L)		β /(mg/L)
Na^+	10 – 1000	HCO_3^-	100 – 2000
Ca^{2+}	10 – 250	SO_4^{2-}	10 – 1500
Mg^{2+}	1 – 100	Cl^-	5 – 500
K^+	2 – 40	H_4SiO_4	10 – 20
Sr^{2+}	0,1 – 5	F^-	0,2 – 0,6
Fe^{2+}	0,1 – 2		
Li^+	0,05 – 1		
Mn^{2+}	0,01 – 0,5		

Tab. 29.2 Vorkommen von Metallen.

Gediegen	**Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt**, Cu, **Ag, Au**, As, Sb, Bi
Oxide	**AlOOH**, Al_2O_3, TiO_2, **$FeTiO_3$**, **$FeCr_2O_4$**, **$FeWO_4$**, **$(Fe,Mn)(Nb,Ta)_2O_6$**, **MnO_2**, **Fe_2O_3**, **Fe_3O_4**, Cu_2O, ZnO, **SnO_2**, **U_3O_8**
Carbonate	**$MgCO_3$**, $MgCa(CO_3)_2$, **$CaCO_3$**, **$SrCO_3$**, $BaCO_3$, $FeCO_3$, $Cu_2CO_3(OH)_2$, $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$, **$ZnCO_3$**, **(La, Ce, Pr ...)CO_3F**
Sulfide	Cu_2S, CuS, **$CuFeS_2$**, Ag_2S, **ZnS**, CdS, **HgS, VS_2**, **MoS_2**, FeS_2, NiS, **PbS, Sb_2S_3**, **Bi_2S_3**
Halogenide	**NaCl, KCl**, $KMgCl_3 \cdot 6\,H_2O$, AgCl; NaCl und $MgCl_2$ im Meerwasser; **LiCl** in Salzseen
Sulfate	$CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$, $SrSO_4$, **$BaSO_4$**, $PbSO_4$
Phosphate	**YPO_4**, (La, Ce, Pr ...)PO_4
Silicate	**$Be_3Al_2Si_6O_{18}$**, **$Sc_2Si_2O_7$**, **$ZrSiO_4$**, **$LiAlSi_2O_6$**

Fett gedruckt: Mineralien, die zur Gewinnung der betreffenden Metalle von Bedeutung sind.

Abb. 29.4 Luftbild der Kupfererzmine in Chuquicamata, Nordchile (Tagebaukrater 4,6 × 3,5 km, Tiefe 1250 m). Quelle: *Servicio Aerofotogramétrico Gral. Juan Soler Manfredini, Fuerza Aérea de Chile* (SAF, Geospaziale Information für den Fortschritt, Chile).

29.3 Metallurgie: Aufbereitung von Erzen

Gegenstand der **Metallurgie** ist die Gewinnung von Metallen aus ihren Erzen. Zu den metallurgischen Prozessen gehören:

1. Die **Aufbereitung von Erzen**, bei der die gewünschte Komponente des Erzes angereichert wird, bestimmte Begleitstoffe abgesondert werden und/oder das Mineral in eine geeignete Form zur weiteren Verarbeitung gebracht wird.
2. Die **Reduktion**, bei der das gebundene Metall zum Element reduziert wird.
3. Die **Raffination**, bei der das Metall gereinigt wird und gegebenenfalls mit Zusätzen versehen wird, um ihm bestimmte Eigenschaften zu verleihen.

Die Verfahren zur Durchführung der einzelnen Prozessschritte variieren von Metall zu Metall.

Als erster Schritt nach dem Abbau des Erzes muss in vielen Fällen der Großteil der Gangart entfernt werden. Solche Anreicherungsprozesse werden meist mit zerkleinertem und eventuell gemahlenem Erz durchgeführt; sie können physikalischer oder chemischer Art sein.

Physikalische Trennverfahren nutzen die unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften von Gangart und Mineralien aus. Das Goldwaschen ist ein Beispiel, bei dem die leichteren Gesteinspartikel von den schwereren Goldpartikeln getrennt werden. Das zerkleinerte Erz wird in einem Wasserstrom auf einer geneigten Ebene geschüttelt; das Gold setzt sich ab, während das Gestein

Der Begriff Metallurgie wird oft mit Metallkunde verwechselt. Die **Metallurgie** ist die Lehre der Gewinnung der Metalle aus Erzen, Abfällen und Rückständen (Hüttenkunde) sowie ihrer Veredelung und Weiterverarbeitung (z. B. Gießerei).

Metallkunde ist die Lehre vom Aufbau, der Eigenschaften und der Verarbeitungsmöglichkeiten der Metalle; sie ist ein Teilgebiet der *Werkstoffkunde*.

vom Wasserstrom mitgerissen wird. Zu diesem Verfahren gibt es einige Varianten.

Flotation ist ein Anreicherungsverfahren, das bei vielen Erzen angewandt wird, insbesondere bei Kupfer-, Zink- und Bleierzen. Das fein zerriebene Erz wird mit einem „Sammler" und Wasser in großen Behältern gemischt. Der Sammler ist ein Tensid (vgl. Abschnitt 14.14, S. 225), d. h. eine Verbindung mit einem langen hydrophoben Rest (Kohlenwasserstoff-Kette), der an eine polare Gruppe gebunden ist, welche sich an das Mineral adsorbiert. Das Mineral wird von dem Sammler benetzt, das dadurch eine wasserabstoßende Hülle bekommt. Nur die Gangart wird vom Wasser benetzt. Unter kräftigem Rühren wird Luft von unten in das Gefäß eingeblasen, wobei ein Schaum entsteht, der die Mineralpartikeln an die Oberfläche trägt, wo sie abgeschöpft werden.

Das Mineral Magnetit (Fe_3O_4) wird aufgrund seiner **magnetischen Eigenschaften** von der Gangart abgetrennt. Aus dem zerkleinerten Erz wird der Magnetit mit Elektromagneten herausgezogen.

Gediegen vorkommende Metalle wie Kupfer und Bismut können durch **Seigern** von der Gangart befreit werden. Das Erz wird über den Schmelzpunkt des Metalls erhitzt, das dann abfließt.

Gold und Silber lösen sich in Quecksilber zu Legierungen, die **Amalgame** genannt werden. Das Erz wird mit Quecksilber behandelt, das flüssige Amalgam wird gesammelt; nach Abdestillieren des Quecksilbers bleibt das Gold bzw. Silber zurück.

Elektrostatische Trennverfahren spielen bei der Aufbereitung von Kalisalzen eine Rolle. Im zerkleinerten Salzgemisch laden sich die verschiedenen Mineralien unter einer elektrischen Koronarentladung unterschiedlich stark elektrostatisch auf und werden in einem elektrischen Feld getrennt (s. Abschnitt 1.3 und Abb. 1.4, S. 26).

Chemische Trennverfahren beruhen auf den unterschiedlichen chemischen Eigenschaften der Bestandteile eines Erzes. Ein wichtiges Beispiel ist das **Bayer-Verfahren**, um reines Aluminiumoxid aus Bauxit-Erz zu erhalten. Bauxit enthält neben Aluminiumhydroxid, $Al(OH)_3$ (Mineral Hydrargillit) und Aluminiumoxidhydroxid, AlO(OH) (Minerale Böhmit und Diaspor) bis zu 30 % Fe_2O_3 und SiO_2. Da Aluminiumhydroxid amphoter ist, kann es unter Druck mit einer heißen Lösung von Natriumhydroxid in Lösung gebracht werden. Beim Abkühlen und Verdünnen der Lösung verschiebt sich das Gleichgewicht auf die Seite des Hydroxids, das ausfällt. Reines Aluminiumoxid wird durch Glühen des Hydroxids erhalten.

Zur Gewinnung von Magnesium aus Meerwasser (0,13 % Mg^{2+}) wird Magnesiumhydroxid durch Zugabe von Calciumhydroxid ausgefällt. Das Calciumhydroxid wird aus Calciumoxid hergestellt, welches durch Erhitzen („Brennen") von Kalk (am Meer in Form von Austernschalen) erhalten wird. Das Magnesiumhydroxid wird mit Salzsäure zu einer Magnesiumchlorid-Lösung umgesetzt; diese wird eingedampft, um das Magnesiumchlorid auszukristallisieren, das zur Elektrolyse benötigt wird.

Die interessierende Komponente mancher Erze kann durch **Laugung** herausgetrennt werden. Kupfercarbonat- und Kupferoxid-Erze können mit Schwefelsäure ausgelaugt werden. Die erhaltenen Kupfer(II)-sulfat-Lösungen können unmittelbar elektrolysiert werden.

Mit Silber- und Golderzen wird die „*Cyanidlaugerei*" durchgeführt, bei der mit einer Natriumcyanid-Lösung in Anwesenheit von Luft die Metalle als Dicyanido-Komplexe in Lösung gebracht werden.

Die **Biolaugung** (Bioleaching) ist ein seit der Antike bekannter Prozess, der erst seit 1980 zunehmend in industriellen Anlagen genutzt wird, um Metall-Ionen aus Sulfid-Erzen herauszulösen. Manche natürlich vorkommende Bakterien (*Acidithiobacillus ferrooxidans* u. a.) bewirken an Luft in saurem wässrigem Medium (*p*H = 2 – 3) bei Temperaturen um 30 – 40 °C die Oxidation von Sulfi-

Die Goldextraktion aus Gesteinen mit Quecksilber bereitet ebenso wie die Cyanidlaugerei (s. unten) erhebliche Umweltprobleme, denn bei beiden Verfahren entstehen sehr giftige Abfälle, die immer wieder in Flüsse gelangen und zu Fischsterben großen Ausmaßes führen. Dies wird nicht nur von wilden Goldgräbern in Ländern wie Brasilien oder Neuguinea verursacht, sondern kommt auch bei industriell betriebenen Anlagen in Europa vor.

$$Al(OH)_3(s) + OH^-(s) \underset{60\,^\circ C}{\overset{170\,^\circ C}{\rightleftharpoons}} Al(OH)_4^-(aq)$$

$$2\,Al(OH)_3(s) \xrightarrow{1200\,^\circ C} Al_2O_3(s) + 3\,H_2O(g)$$

$$CaCO_3(s) \xrightarrow{\Delta} CaO(s) + CO_2(g)$$
$$CaO(s) + H_2O \rightarrow Ca^{2+}(aq) + 2\,OH^-(aq)$$
$$Mg^{2+}(aq) + Ca^{2+}(aq) + 2\,OH^-(aq) \rightarrow Mg(OH)_2(s) + Ca^{2+}(aq)$$

Laugung (Hydrometallurgie):

$$CuCO_3(s) + 2\,H^+(aq) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + CO_2(g) + H_2O$$

$$4\,Ag(s) + 8\,CN^-(aq) + O_2(g) + 2\,H_2O \rightarrow 4\,[Ag(CN)_2]^-(aq) + 4\,OH^-(aq)$$

$$Ag_2S(s) + 4\,CN^-(aq) \rightarrow 2[Ag(CN)_2]^-(aq) + S^{2-}(aq)$$

$$AgCl(s) + 2\,CN^-(aq) \rightarrow [Ag(CN)_2]^-(aq) + Cl^-$$

den zu wasserlöslichen Sulfaten und von Eisen(II) zu Eisen(III). Die Bakterien sind bemerkenswert resistent gegen Säuren und Metall-Ionen. Das Verfahren eignet sich auch für metallarme Erze, die zuvor als nicht abbauwürdig galten, und zur Rückgewinnung von Metallen aus Abfällen. Es ist ein umweltschonendes Verfahren, bei dem allerdings viel Wasser benötigt wird. Etwa ein viertel der Kupfer-Weltproduktion wird durch Biolaugung gewonnen.

Die aus anwesenden oder zugesetzten Eisensulfiden entstandenen Fe^{3+}-Ionen wirken als Oxidationsmittel und können andere Metall-Spezies zu löslichen Ionen oxidieren. Zum Beispiel werden oxidische Uranerze zu wasserlöslichen Uranylsalzen (Ion UO_2^{2+}) oxidiert.

Bei der Biolaugung entstehen verdünnte Lösungen der Metall-Ionen, die aufkonzentriert werden müssen. Dies kann geschehen, indem man die Metall-Ionen in einem Ionenaustauscher festhält, aus dem sie dann mit einer konzentrierten Säurelösung wieder freigesetzt werden.

Nach ihrer Anreicherung werden die meisten Sulfid- und Carbonat-Erze an Luft geröstet und dadurch in die Oxide umgewandelt. Die Metalle lassen sich in der Regel leichter aus Oxiden als aus Sulfiden oder Carbonaten gewinnen. In wenigen Fällen kann das Metall durch direktes Erhitzen des Sulfids erhalten werden, zum Beispiel Arsen aus Arsenopyrit (FeAsS; Abschnitt 27.4, S. 408) oder Quecksilber aus Quecksilber(II)-sulfid.

Biolaugung (Biohydrometallurgie):

$$2\,FeS_2(s) + \tfrac{15}{2}\,O_2 + H_2O \rightarrow 2\,Fe^{3+}(aq) + 4\,SO_4^{2-}(aq) + 2\,H^+$$

$$2\,CuFeS_2(s) + \tfrac{17}{2}\,O_2 + 2\,H^+ \rightarrow 2\,Cu^{2+}(aq) + 2\,Fe^{3+}(aq) + 4\,SO_4^{2-}(aq) + H_2O$$

$$U_3O_8(s) + 2\,Fe^{3+} + 4\,H^+ \rightarrow 3\,UO_2^{2+}(aq) + 2\,Fe^{2+}(aq) + 2\,H_2O$$

$$2\,ZnS(s) + 3\,O_2(g) \rightarrow 2\,ZnO(s) + 2\,SO_2(g)$$

$$PbCO_3(s) \rightarrow PbO(s) + CO_2(g)$$

29.4 Metallurgie: Reduktion

Der größte Teil der Metalle wird durch Reduktionsprozesse bei hoher Temperatur gewonnen, bei denen das Metall in flüssiger Form anfällt. In der Regel werden dem angereicherten Erz Zuschläge zugesetzt, welche mit der nach der Anreicherung verbliebenen Gangart die **Schlacke** bilden. Wenn die Gangart aus SiO_2 besteht, verwendet man zum Beispiel Kalkstein ($CaCO_3$) als Zuschlag; beide reagieren miteinander zu Calciumsilicat-Schlacke. Die Schlacke ist unter den Reaktionsbedingungen flüssig und schwimmt im Allgemeinen auf dem geschmolzenen Metall.

$$CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

$$CaO(s) + SiO_2(s) \rightarrow \underset{\text{Schlacke}}{CaSiO_3(l)}$$

Als Reduktionsmittel wird der preiswerteste verfügbare Stoff verwendet, mit dem ein Metall von ausreichender Reinheit gewinnbar ist. Für manche Erze von edleren Metallen, zum Beispiel Quecksilber-, Kupfer- oder Bleisulfid, ist kein Zusatz eines Reduktionsmittels erforderlich. Quecksilber entsteht unmittelbar beim Rösten von Zinnober (HgS). Der Quecksilberdampf wird kondensiert und erfordert keine weitere Reinigung.

$$HgS(s) + O_2(g) \rightarrow Hg(g) + SO_2(g)$$

Kupfer wird hauptsächlich aus Kupferkies ($CuFeS_2$, Chalkopyrit), gewonnen. Aus dem Erz durch Flotation angereichertes „Kupferkonzentrat“ wird zunächst vorgeröstet, wobei bevorzugt der Eisen-Anteil zum Oxid umgesetzt wird. Das „Verblasen“ mit Zuschlägen (Sand, Kalk) im Flammenofen dient dazu, das Eisen in einer Eisensilicat-Schlacke zu binden, die abfließt. Der verbleibende „Kupferstein“ besteht im Wesentlichen aus Kupfer(I)-sulfid (Cu_2S). Das Kupfer wird mit etwa 99 % Reinheit durch „Röstreaktion“ erhalten, indem Luft durch den geschmolzenen Kupferstein geblasen wird.

Röstreaktion

$$2\,Cu_2S(l) + 3\,O_2(g) \rightarrow 2\,Cu_2O(l) + 2\,SO_2(g)$$
$$2\,Cu_2O(l) + Cu_2S(l) \rightarrow 6\,Cu(l) + SO_2(g)$$
$$Cu_2S(l) + O_2(g) \rightarrow 2\,Cu(l) + SO_2(g)$$

Ähnlich erfolgt die Gewinnung von **Blei**. Ein Teil des Bleisulfids (PbS, Bleiglanz) wird mit Sauerstoff zu Blei(II)-oxid geröstet. Dieses reagiert dann mit noch ungeröstetem Bleisulfid.

$$2\,PbS(s) + 3\,O_2 \rightarrow 2\,PbO(s) + 2\,SO_2(g)$$
$$PbS(s) + 2\,PbO(s) \rightarrow 3\,Pb(l) + SO_2(g)$$

Aus Lösungen von Cu^{2+}-Ionen, die durch Biolaugung gewonnen wurden, kann das Kupfer durch Reduktion mit Eisen gewonnen werden.

$$Cu^{2+}(aq) + Fe(s) \rightarrow Cu(s) + Fe^{2+}(aq)$$

Kohlenstoff ist ein besonders wichtiges Reduktionsmittel zur Metallgewinnung aus den Oxiden. Eisen, Cobalt, Nickel, Zink, Cadmium, Zinn, Antimon und Bismut werden so gewonnen. Die Oxide kommen entweder in den Erzen vor oder werden durch Rösten erhalten.

$2\,C(s) + O_2(g) \rightarrow 2\,CO(g)$
$MO(s) + CO(g) \rightarrow M(l) + CO_2(g)$
$CO_2(g) + C(s) \rightarrow 2\,CO(g)$
(M = Metall)

Bei den Reduktionsprozessen mit Kohlenstoff bei hohen Temperaturen läuft eine Reihe von Reaktionen ab. Vielfach wird das Metall nicht direkt vom Kohlenstoff, sondern durch Kohlenmonoxid reduziert. Sowohl das Mineral wie auch Koks sind nicht ohne weiteres schmelzbar, der Kontakt zwischen beiden ist gering, und die Reaktion läuft langsam ab. Ein Gas kann sich dagegen gut mit dem Feststoff durchmischen. Das Kohlenmonoxid entsteht aus Koks durch Einblasen von Luft; es wird bei der Reduktion des Metalls zu Kohlendioxid oxidiert, das seinerseits wieder vom Koks zu Kohlenmonoxid reduziert wird (vgl. Boudouard-Gleichgewicht, Abschnitt 28.5, S. 433).

Die Gewinnung von **Eisen**, dem wichtigsten Gebrauchsmetall, erfolgt im **Hochofen**, der kontinuierlich in Betrieb ist (Abb. 29.5, Abb. 29.6). Das Erz, das im Falle des Eisens meist keine besondere Aufbereitung erfordert, wird mit Koks und Kalkstein von oben eingefüllt. Von unten wird Heißluft („Wind“) eingeblasen, die den Koks zu Kohlenmonoxid verbrennt; die freiwerdende Wärme sorgt für eine Temperatur von etwa 1500 °C in diesem Bereich des Hochofens.

$3\,Fe_2O_3(s) + CO(g) \rightarrow 2\,Fe_3O_4(s) + CO_2(g)$
$Fe_3O_4(s) + CO(g) \rightarrow 3\,FeO(s) + CO_2(g)$
$FeO(s) + CO(g) \rightarrow Fe(l) + CO_2(g)$

Das aufsteigende Kohlenmonoxid reduziert das Eisenoxid (meist Fe_2O_3, Hämatit) stufenweise. In höheren Teilen des Hochofens, wo die Temperatur geringer ist, wird Fe_3O_4 gebildet. Das abwärts rutschende Fe_3O_4 wird in einer tiefer liegenden, heißeren Zone zu FeO weiter reduziert. In einer noch heißeren Zone erfolgt schließlich die Reduktion zu Eisen. In den mittleren Zonen zerfällt das Kohlenmonoxid teilweise zu Kohlenstoff und Kohlendioxid und fein verteilter Kohlenstoff scheidet sich ab (Boudouard-Gleichgewicht); dieser bewirkt zu einem kleineren Teil eine direkte Reduktion des Eisenoxids, und zum Teil löst er sich im flüssigen Eisen.

Das flüssige Eisen sammelt sich am Boden des Hochofens. Die Schlacke, die sich aus dem Kalk und der Gangart gebildet hat, schwimmt flüssig auf dem Eisen und schützt dieses vor Oxidation durch den Wind. Schlacke und Eisen werden von Zeit zu Zeit „abgestochen“. Das oben entweichende „Gichtgas“ enthält Kohlenmonoxid und wird als Brennstoff zum Vorheizen des Windes verwendet.

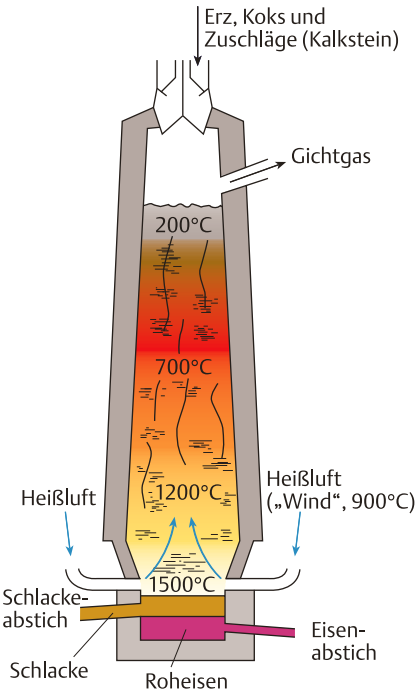


Abb. 29.5 Schematisches Diagramm eines Hochofens.

Abb. 29.6 Hochofen. *voestalpine Stahl GmbH, Linz.*

Das Roheisen aus dem Hochofen enthält bis zu 4% Kohlenstoff, 2% Silicium, etwas Phosphor und Spuren Schwefel. Bei der Stahlherstellung (s. S. 455) werden diese Bestandteile entfernt oder ihre Konzentrationen auf gewünschte Werte eingestellt; außerdem werden andere Metalle zugesetzt. Ein bestimmter Kohlenstoff-Gehalt im Stahl ist erwünscht.

Ein neueres Verfahren zur Gewinnung von Eisen ist das **Direkt-Reduktions-Verfahren**. Aus Erdgas wird durch „Reforming" ein Gemisch von Kohlenmonoxid und Wasserstoff erzeugt (vgl. S. 365), mit dem das Eisenoxid bei 600 – 1000 °C direkt zu einem festen Eisen-Schwamm reduziert wird.

Bei der Reduktion von Oxiden der Metalle der 4. bis 7. Nebengruppe mit Kohlenstoff entstehen Carbide, die chemisch sehr resistent sind. Wenn diese Metalle als Legierungsbestandteile bei der Stahlherstellung verwendet werden, stört der Kohlenstoff-Anteil nicht. Zu Legierungszwecken werden „Ferrolegierungen" eingesetzt, die neben Kohlenstoff Eisen enthalten. Ferrochrom wird zum Beispiel direkt aus Chromeisenstein (Chromit, $FeCr_2O_4$) durch Reduktion mit Koks hergestellt; es besteht zu etwa 70% aus Cr, 4 bis 10% C und 20% Fe.

Zur Gewinnung der reinen Metalle Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn und Re ist die Reduktion mit Kohlenstoff wegen der Bildung von Metallcarbiden ungeeignet. Als Reduktionsmittel kommen unedle Metalle (Na, Mg, Ca, Al) zum Einsatz. Da diese Metalle selbst erst produziert werden müssen, sind die entsprechenden Verfahren kostspieliger als die Reduktion mit Kohlenstoff.

Die Reduktion eines Oxids mit Aluminium wird **Goldschmidt-, Thermit-** oder **aluminothermisches** Verfahren genannt. Aluminium ist ein sehr wirkungsvolles Reduktionsmittel für Oxide, da Aluminiumoxid eine sehr hohe Bildungsenthalpie hat. Die Reaktionen sind stark exotherm und führen zu den flüssigen Metallen. Vor allem Chrom und Mangan werden so produziert. Bei bestimmten Schweißverfahren wird flüssiges Eisen aus der Reaktion von Eisen(III)-oxid und Aluminium verwendet. Weitere Oxide, die mit unedlen Metallen reduziert werden, sind:

$$Cr_2O_3(s) + 2\,Al(s) \rightarrow 2\,Cr(l) + Al_2O_3(l)$$

$$3\,Mn_3O_4(s) + 8\,Al(s) \rightarrow 9\,Mn(l) + 4\,Al_2O_3(l)$$

BaO	mit Al	V_2O_5	mit Ca oder Al
Ta_2O_5	mit Na	MoO_3	mit Al
WO_3	mit Al	ThO_2	mit Ca

Für manche Metalle ist die Reduktion der Halogenide mit Natrium, Magnesium oder Calcium geeigneter. Zur Gewinnung von Titan nach dem **Kroll-Prozess** wird Titantetrachlorid aus Titandioxid, Kohle und Chlor hergestellt (vgl. Abschnitt 24.5, S. 377). Titantetrachlorid ist flüssig und kann durch Destillation gereinigt werden. Reines Titantetrachlorid wird in flüssiges Natrium oder Magnesium bei etwa 700 °C unter einer Argon-Atmosphäre eingeleitet (das Argon verhindert die Oxidation des Produkts).

$$TiCl_4(g) + 2\,Mg(l) \rightarrow Ti(s) + 2\,MgCl_2(l)$$

Weitere Halogenide, die mit unedlen Metallen reduziert werden, sind:

$LaCl_3$ $ZrCl_4$ K_2TaF_7 UF_4

Mit unedlen Metallen können edlere Metalle auch aus wässriger Lösung abgeschieden werden. Die bei der Cyanidlaugerei erhaltenen Lösungen werden zur Reduktion des Silbers bzw. Goldes mit Zink behandelt. Nach dem gleichen Prinzip kann Silber auch aus den Fixierlösungen der photografischen Entwicklung zurückgewonnen werden; erschöpfte Fixierlösungen enthalten den Thiosulfato-Komplex $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$.

$$2\,[Ag(CN)_2]^-(aq) + Zn(s) \rightarrow 2\,Ag(s) + [Zn(CN)_4]^{2-}(aq)$$

Ein weiteres Reduktionsmittel zur Gewinnung von Metallen, die nicht durch Reduktion mit Kohlenstoff zugänglich sind, ist **Wasserstoff**. Germanium, Molybdän, Wolfram und Rhenium werden so aus den Oxiden bei hohen Temperaturen hergestellt. Die Metalle fallen dabei pulverförmig an. Germanium wird eingeschmolzen, Molybdän und Wolfram haben jedoch sehr hohe Schmelz-

$$GeO_2(s) + 2\,H_2(g) \rightarrow Ge(s) + 2\,H_2O(g)$$

$$MoO_3(s) + 3\,H_2(g) \rightarrow Mo(s) + 3\,H_2O(g)$$

$$WO_3(s) + 3\,H_2(g) \rightarrow W(s) + 3\,H_2O(g)$$

punkte; sie werden gepresst und gesintert (Zusammenbacken des Pulvers bei hoher Temperatur). Wasserstoff ist nicht als Reduktionsmittel für Metalle geeignet, die unerwünschte Hydride bilden.

Unedle Metalle werden durch **Elektrolyse** geschmolzener Salze gewonnen. Natrium, Magnesium und andere Alkali- und Erdalkalimetalle scheiden sich bei der Elektrolyse von Schmelzen der Chloride ab. Die Elektrolyse von Natriumchlorid erfolgt in einer *Downs-Zelle* (Abb. 29.7), deren Konstruktion die Vermischung der Reaktionsprodukte Natrium und Chlor verhindert; flüssiges Natrium hat eine geringere Dichte als die Natriumchlorid-Schmelze und steigt durch ein Überlaufrohr auf.

Die Schmelzflusselektrolyse zur Produktion von Aluminium wird mit gereinigtem Aluminiumoxid durchgeführt, das in geschmolzenem Kryolith ($Na_3[AlF_6]$) bei 950 °C gelöst wird (**Hall-Héroult-Prozess**, Abb. 29.8). Als Kathode dient die Gefäßwand, die mit Kohle ausgekleidet ist. An der Anode scheidet sich Sauerstoff ab, der mit den Kohleelektroden reagiert. Die abbrennenden Anoden müssen nachgeführt und von Zeit zu Zeit erneuert werden. Die Verbrennungswärme der Anoden trägt zur Heizung der Schmelze bei. Das flüssige Aluminium scheidet sich am Boden der Zelle ab, wo es vor Oxidation durch Luft geschützt ist und von Zeit zu Zeit abgesaugt wird.

Manche Metalle lassen sich auch aus wässriger Lösung elektrolytisch abscheiden. Sehr reines Zink wird durch Elektrolyse von Zinksulfat-Lösungen hergestellt (Abb. 29.9). Trotz des höheren Normalpotenzials wird bei Verwendung reiner Lösungen kein Wasserstoff abgeschieden, weil dessen Abscheidung an Zink eine hohe Überspannung erfordert. Das Zinksulfat wird aus Zinkoxid und Schwefelsäure, das Zinkoxid durch Rösten des Sulfids erhalten. Die Schwefelsäure wird aus dem Schwefeldioxid gewonnen, das beim Röstprozess frei wird.

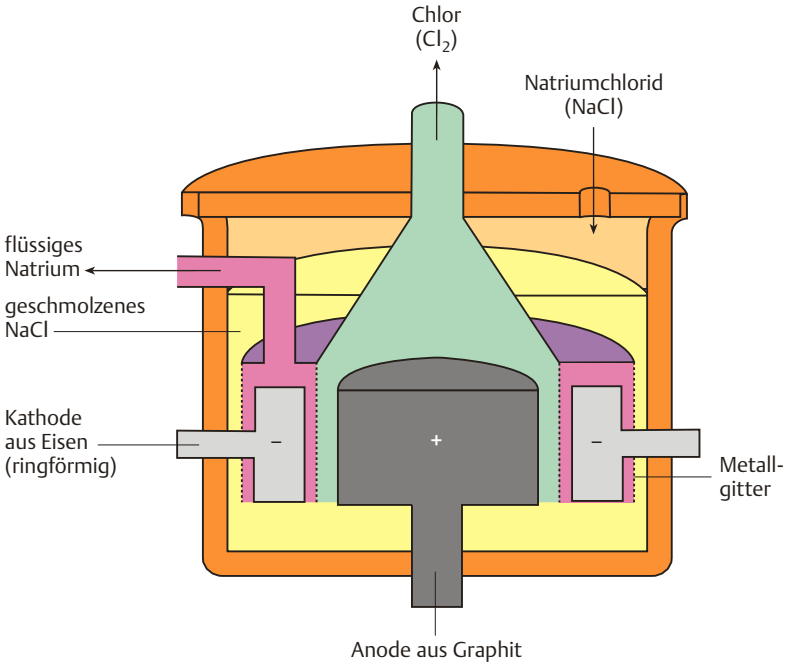


Abb. 29.7 Schematisches Diagramm einer Downs-Zelle für die Schmelzflusselektrolyse von Natriumchlorid.
Anode: $2\,Cl^- \rightarrow Cl_2(g) + 2\,e^-$ Kathode: $e^- + Na^+ \rightarrow Na(l)$

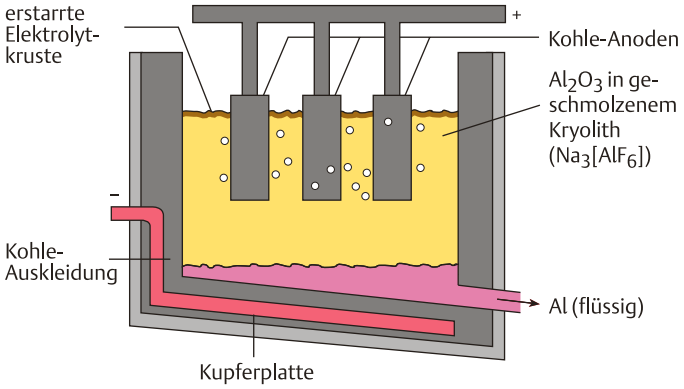


Abb. 29.8 Schematisches Diagramm einer Elektrolysezelle für die Aluminium-Gewinnung.
Anode: $C(s) + 2\,O^{2-} \rightarrow CO_2(g) + 4\,e^-$ Kathode: $3\,e^- + Al^{3+} \rightarrow Al(l)$

Abb. 29.9 Elektrolysezellen zur Produktion von Zink. Kathoden werden mit einem Kran aus dem Bad gezogen.
Anode: $2\,H_2O \rightarrow O_2(g) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^-$ Kathode: $2\,e^- + Zn^{2+}(aq) \rightarrow Zn(s)$.
Quelle: Outotec GmbH.

In neueren Anlagen wird der Schritt des Sulfid-Röstens umgangen; angereichertes Zinksulfid wird direkt mit Schwefelsäure und Druckluft umgesetzt, wobei anstelle des SO_2 elementarer Schwefel als Nebenprodukt anfällt.

$$ZnS(s) + 2\,H^+ + \tfrac{1}{2}\,O_2 \rightarrow Zn^{2+}(aq) + \tfrac{1}{8}\,S_8(s) + H_2O$$

Aus wässrigen Lösungen werden auch Chrom, Cobalt, Kupfer, Cadmium, Gallium, Indium und Thallium elektrolytisch hergestellt. Elektrolytisch abgeschiedene Metalle erfordern in der Regel keine weitere Reinigung.

29.5 Metallurgie: Raffination

Nach ihrer Reduktion enthalten die meisten Metalle noch störende Verunreinigungen; deren Entfernung nennt man Raffination. Raffinationsverfahren sind von Metall zu Metall sehr verschieden, und für ein bestimmtes Metall hängt das Verfahren von der beabsichtigten Anwendung des Produkts ab. Außer der Entfernung von Begleitstoffen, die sich nachteilig auf die Eigenschaften des Metalls auswirken, kann der Raffinationsprozess den Zusatz bestimmter Stoffe beinhalten, um bestimmte Eigenschaften zu erzielen. Manche Raffinationsverfahren sind so ausgelegt, dass wertvolle Begleitstoffe wie Gold, Silber oder Platin mitgewonnen werden.

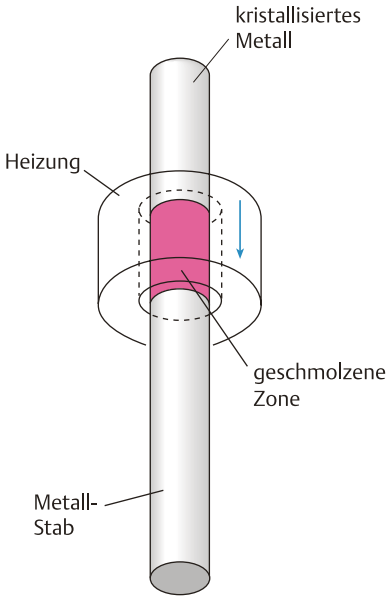


Abb. 29.10 Schematisches Diagramm des Zonenschmelzverfahrens.

Rohzinn, -blei und -bismut werden durch **Seigern** gereinigt. Dazu werden Barren des unreinen Materials auf das obere Ende einer schiefen Ebene gebracht, die auf einer Temperatur knapp über dem Schmelzpunkt des Metalls gehalten wird. Das Metall schmilzt und fließt unter Zurücklassung der Verunreinigungen ab. Metalle mit relativ niedrigen Siedepunkten wie Zink und Quecksilber werden durch Destillation gereinigt.

Das **Parkes-Verfahren** zum Reinigen von Blei („Parkesieren") ist gleichzeitig ein Verfahren zur Silber-Gewinnung, das im Rohblei zu etwa 1 % enthalten ist. Dem geschmolzenen Blei werden 1 – 2 % Zink zugesetzt. Silber ist in flüssigem Zink besser löslich als in Blei; Zink und Blei sind nicht mischbar. Das Silber reichert sich deshalb im Zink an, das auf dem Blei schwimmt. Beim Abkühlen erstarrt zuerst das Zink und wird abgetrennt. Das Silber wird isoliert, indem die Silber-Zink-Legierung wieder geschmolzen und das Zink abdestilliert wird; es wird dann erneut eingesetzt.

$$Zr(s) + 2\,I_2(g) \underset{1300\,^\circ C}{\overset{200\,^\circ C}{\rightleftharpoons}} ZrI_4(g)$$

Beim **van-Arkel-de-Boer-Verfahren** wird die unterschiedliche Lage eines chemischen Gleichgewichts in Abhängigkeit der Temperatur ausgenutzt. Das Verfahren dient zur Reinigung von Titan, Zirconium und Hafnium. Unreines Zirconium wird mit einer kleinen Menge Iod in einem geschlossenen, evakuierten Gefäß auf 200 °C gehalten, wobei sich gasförmiges Zirconiumtetraiodid bildet. An einem Glühdraht, der auf 1300 °C geheizt wird, zersetzt sich das Zirconiumtetraiodid wieder und reines Zirconium scheidet sich auf dem Draht ab. Das freigesetzte Iod kehrt in den Prozess zurück. Das Verfahren ist kostspielig und dient nur zur Herstellung sehr reiner Metalle für spezielle Anwendungen.

Das van-Arkel-de-Boer-Verfahren ist ein Beispiel für eine **chemische Transportreaktion**. Das Metall wird durch das Iod von einem Teil des Gefäßes zu einem anderen transportiert. Transportreaktionen sind immer dann durchführbar, wenn sich die Lage eines chemischen Gleichgewichts bei zwei verschiedenen Temperaturen unterscheidet und wenn das Transportmittel (Iod) und alle Verbindungen auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung gasförmig sind. Ein anderes Beispiel für eine chemische Transportreaktion ist das **Mond-Verfahren** zur Reinigung von Nickel. Nickel reagiert bei 80 °C mit Kohlenmonoxid zu gasförmigem Tetracarbonylnickel, $Ni(CO)_4$, das an einem anderen Ort bei 180 °C wieder zersetzt wird; das Kohlenmonoxid kehrt in den Prozess zurück.

$$Ni(s) + 4\,CO(g) \underset{180\,^\circ C}{\overset{80\,^\circ C}{\rightleftharpoons}} Ni(CO)_4(g)$$

Hohe Reinheiten werden bei Metallen auch durch das **Zonenschmelzen** erzielt. Um einen Stab des unreinen Metalls wird eine ringförmige Heizvorrichtung angeordnet (Abb. 29.10). Die Heizvorrichtung, die langsam an dem Stab entlang geführt wird, schmilzt eine Zone des Stabs auf. Dort wo die flüssige Zone aus der Heizzone austritt, kristallisiert das reine Metall. Verunreinigungen bleiben in der geschmolzenen Zone gelöst und wandern mit der Heizvorrichtung bis zum Ende des Stabes, das dann abgesägt und verworfen wird. Ein Stab kann wiederholte Male dem Vorgang unterworfen werden. Hochreines Silicium und

Germanium für Halbleiterzwecke werden nach diesem Verfahren hergestellt (Abschnitt 28.3, S. 431).

Die **elektrolytische Raffination** dient zur Reinigung einer Reihe von Metallen wie Chrom, Nickel, Kupfer, Silber, Gold, Zink und Blei. Platten des unreinen Metalls werden als Anode benutzt und als Elektrolyt wird die Lösung eines Salzes des betreffenden Metalls verwendet. Das reine Metall scheidet sich an der Kathode ab (vgl. Abschnitt 22.3; Abb. 22.3, S. 341). Zur Raffination von Kupfer wird Kupfer(II)-sulfat als Elektrolyt eingesetzt. Die unedleren Metalle in der Kupfer-Anode, zum Beispiel Eisen, werden oxidiert und gehen als Ionen in die Lösung, werden aber an der Kathode nicht abgeschieden; sie verbleiben in der Lösung. Edlere Metalle wie Silber, Gold und Platin werden nicht oxidiert. In dem Maße, wie die Kupfer-Anode in Lösung geht, setzen sie sich als „Anodenschlamm" am Boden der Zelle ab und werden daraus isoliert.

Anode: $Cu(s) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2\,e^-$
Kathode: $2\,e^- + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Cu(s)$

Die Raffination von **Roheisen zu Stahl** erfolgt nach zwei bedeutenden Verfahren. Die Hauptverunreinigungen im Roheisen sind Kohlenstoff, Silicium, Phosphor und Schwefel. Diese Verunreinigungen werden bei der Raffination oxidiert. Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Schwefeldioxid entweichen als Gase und die Oxide von Silicium und Phosphor werden mit Calciumoxid verschlackt. Das Calciumoxid entsteht aus Kalkstein ($CaCO_3$), der als Zuschlag zugesetzt wird.

$CaO(s) + SiO_2(s) \rightarrow \underset{\text{Schlacke}}{CaSiO_3(l)}$

Die Hauptmenge des Stahls wird nach dem **Sauerstoff-Blasverfahren** erzeugt (Linz-Donauwitz-Verfahren). Flüssiges Roheisen, Eisenschrott und gemahlenes Calciumcarbonat werden in einen Konverter eingebracht. Die Verunreinigungen werden mit reinem Sauerstoff oxidiert, der unter einem Druck von 10 bis 12 bar auf die Oberfläche durch eine „Sauerstofflanze" geblasen wird. Der Sauerstoffstrom und die Verbrennungsgase sorgen für die Durchmischung. Die Reaktionen laufen schnell und stark exotherm ab, so dass keine zusätzliche Heizung erforderlich ist, um die Beschickung flüssig zu halten. Der Prozess dauert etwa 20 bis 50 Minuten und liefert ein hochwertiges Produkt.

Beim **Elektrostahlverfahren** wird das Roheisen mit einem elektrischen Lichtbogen zwischen Graphitelektroden auf 3000 °C gebracht. Der oxidische Sauerstoffanteil aus zugesetztem Eisenschrott verbindet sich mit den Verunreinigungen. Dann werden Legierungsmetalle zugesetzt (z. B. Ti, V, Cr, Mo, W, Mn, Ni). Der Prozess liefert ein hochwertiges, *Elektrostahl* genanntes Produkt.

Die Hauptmenge der Produktion (ca. 80 %) sind nicht legierte Stähle, deren Kohlenstoff-Gehalt die Eigenschaften bestimmt. Mit geringem C-Gehalt (< 0,25 %) ist der Stahl gut verformbar und wird zu Blechen oder Drähten verarbeitet. Aus härteren Stählen mit 0,25 – 0,7 % C werden Eisenbahnschienen, Baustahl u. ä. hergestellt. Sehr harte Stähle (0,7 – 1,5 % C) eignen sich für Federn. Legierte Stähle dienen besonderen Zwecken (z. B. Werkzeug, Achslager). Rostfreier V2 A-Stahl enthält ca. 18 % Chrom und 8 % Nickel.

29.6 Die Alkalimetalle

Die Alkalimetalle sind die Elemente der 1. Hauptgruppe (Gruppe 1) des Periodensystems. Sie sind die reaktionsfähigsten aller Metalle und kommen dementsprechend nicht gediegen vor. Sie können alle durch Schmelzflusselektrolyse trockener Salze gewonnen werden. Das Element Francium ($Z = 87$) entsteht bei bestimmten natürlichen radioaktiven Zerfallsprozessen. Alle Francium-Isotope sind radioaktiv mit kurzen Halbwertszeiten, das Element ist extrem selten.

Mit Ausnahme von Cäsium, das einen leichten goldenen Schimmer hat, sind die Alkalimetalle silberglänzende Metalle (Abb. 29.11). Sie sind relativ weich und können mit einem Messer geschnitten werden, und sie haben niedrige Schmelz- und Siedepunkte (Tab. 29.3). Härte, Schmelz- und Siedepunkt nehmen

Abb. 29.11 Die Alkalimetalle Cäsium und Kalium. Cäsiummetall hat eine typische goldene Farbe (links), während die anderen Alkalimetalle silberweiß wie Kalium (rechts) sind.

Tab. 29.3 Einige Eigenschaften der Alkalimetalle.

	Lithium	Natrium	Kalium	Rubidium	Cäsium
Schmelzpunkt /°C	180,5	97,8	63,5	39,3	28,5
Siedepunkt /°C	1342	883	760	688	670
Dichte /(g · cm^{-3})	0,53	0,97	0,86	1,53	1,90
Atomradius[a] /pm	152	186	227	248	265
Ionenradius M^+ /pm	76	102	138	152	167
Ionisierungsenergie /(kJ mol^{-1})					
erste	520	496	419	403	376
zweite	7296	4563	3052	2633	2234
Normalpotenzial /V $e^- + M^+ \rightleftarrows M$	– 3,04	– 2,71	– 2,93	– 2,98	– 3,03

[a] Im Metall

mit zunehmender Ordnungszahl ab. Die Metalle sind gute elektrische Leiter und Wärmeleiter. Ihre Dichten sind gering, wie ein Vergleich der Zahlen in Tab. 29.3 mit den Werten für die 1. Periode der Übergangsmetalle zeigt (2,5 g/cm^3 für Sc bis 8,9 g/cm^3 für Cu).

Bei Lichteinstrahlung emittieren die Alkalimetalle Elektronen (*photoelektrischer Effekt*). Cäsium, das die geringste Ionisierungsenergie hat und deshalb am leichtesten Elektronen abgibt, wird zur Herstellung von Photozellen verwendet, die Lichtsignale in elektrische Signale umwandeln.

Die Elektronenkonfiguration entspricht der des im Periodensystem jeweils vorausgehenden Edelgases plus zusätzlich ein einzelnes *s*-Valenzelektron. Das Valenzelektron wird leicht abgegeben, wobei ein einfach positives Kation mit Edelgaskonfiguration entsteht. Wegen der Leichtigkeit, mit der die Alkalimetalle Elektronen abgeben, sind sie sehr starke Reduktionsmittel.

Die zweite Ionisierungsenergie ist so viel höher als die erste, dass nur die Oxidationsstufe +I bei diesen Metallen beobachtet wird. Alle Verbindungen der Alkalimetalle sind ionisch aufgebaut, mit Ausnahme einiger weniger Verbindungen wie die lithiumorganischen Verbindungen (Abschnitt 32.2, S. 516).

Allgemein nimmt die **Reaktivität** mit der Ordnungszahl zu und läuft damit parallel zur Abnahme der Ionisierungsenergie. In den meisten Fällen zeigt Cäsium somit die größte Reaktivität und Lithium die geringste. Diese Abstufung der Reaktivitäten entspricht den Erwartungen, da in einem kleinen Atom das Valenzelektron näher am Atomkern und somit fester gebunden ist. Kalium reagiert zum Beispiel heftiger als Natrium mit Wasser unter Entwicklung von Wasserstoff.

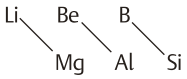
In jeder Periode hat das Element der 1. Hauptgruppe den größten Atom- und Ionen-Radius. Zusammen mit ihrer geringen Ionenladung hat die relative Größe der Alkalimetall-Ionen eine nur geringe polarisierende Wirkung auf andere Teilchen zur Folge; deshalb bilden sie Ionen-Verbindungen und haben nur eine geringe Tendenz zur Bildung von Komplexen. Die Hydroxide der Alkalimetalle sind starke Elektrolyte. Alkalimetall-Verbindungen sind in der Regel leicht löslich in Wasser, wobei Lithiumhydroxid, -carbonat, -phosphat und -fluorid deutlich schlechter löslich sind als die Salze der übrigen Alkalimetalle. Zu den wenigen schwerlöslichen Verbindungen gehören Natriumhexahydroxidoantimonat(V), $Na[Sb(OH)_6]$, und die Kalium-, Rubidium- und Cäsium-Salze mit den Anionen ClO_4^-, $[Co(NO_2)_6]^{3-}$ und $PtCl_6^{2-}$.

Das Ammonium-Ion hat eine Größe, die zwischen derjenigen der Ionen K^+ und Rb^+ liegt. Ammonium-Salze haben Löslichkeiten, die denjenigen dieser

Alkalimetalle entsprechen. Der Ionenradius des Thallium(I)-Ions (Tl^+) ist dem des Rb^+-Ions ähnlich. Thallium(I)-Verbindungen zeigen ähnliche Löslichkeiten wie die entsprechenden Rubidium-Verbindungen, und TlOH ist ein starker Elektrolyt.

Einige **Reaktionen der Alkalimetalle** sind in Tab. 29.4 zusammengefasst. Während Lithium sich im Großen und Ganzen ähnlich wie die übrigen Elemente verhält, so gibt es doch einige Abweichungen, die mit der geringen Größe des Li^+-Ions zusammenhängen. Das erste Element in jeder Gruppe des Periodensystems weicht in seinen Eigenschaften immer etwas von den übrigen Elementen der Gruppe ab. Dabei sind gewisse Ähnlichkeiten zu dem im Periodensystem diagonal liegenden Element in der nächsten Gruppe zu verzeichnen (Schrägbeziehung). So ist das Lithium in mancher Hinsicht dem Magnesium ähnlich.

Schrägbeziehungen



Lithium ähnelt mehr dem Magnesium und weniger den übrigen Alkalimetallen in folgenden Eigenschaften: Lithiumcarbonat, -fluorid und -phosphat sind sehr schlecht löslich in Wasser. Bei der Verbrennung an Luft bildet Lithium das normale Oxid Li_2O und kein Peroxid oder Hyperoxid. Lithium-Ionen werden stärker hydratisiert als andere Alkalimetall-Ionen. Lithium reagiert direkt mit Stickstoff unter Bildung eines Nitrids. Lithiumhydroxid, Lithiumcarbonat und Lithiumnitrat zersetzen sich in der Hitze unter Bildung von Lithiumoxid. Dagegen entstehen bei der thermischen Zersetzung der Nitrate der anderen Alkalimetalle Nitrite, und die Hydroxide und Carbonate von Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium sind thermisch stabil.

$$4\,Li + O_2 \rightarrow 2\,Li_2O$$

$$4\,LiNO_3(s) \xrightarrow{\Delta} 2\,Li_2O(s) + 4\,NO_2(g) + O_2(g)$$

$$2\,NaNO_3(s) \xrightarrow{\Delta} 2\,NaNO_2(s) + O_2(g)$$

Alkalimetalle haben die bemerkenswerte Eigenschaft, sich in flüssigem Ammoniak mit blauer Farbe zu lösen (Abb. 29.12). Die Lösungen leiten den elektrischen Strom und wirken stark reduzierend. Die Lösung enthält Alkalimetall-Ionen und „solvatisierte Elektronen", d. h. Elektronen, die von Ammoniak-Molekülen umgeben sind. Die blauen Lösungen sind metastabil. Katalysatoren, welche die Hemmung der Abscheidung von gasförmigem H_2 herabsetzen, bewirken Entfärbung, H_2-Entwicklung und Bildung von Amid-Ionen, NH_2^- (vgl. Tab. 29.4).

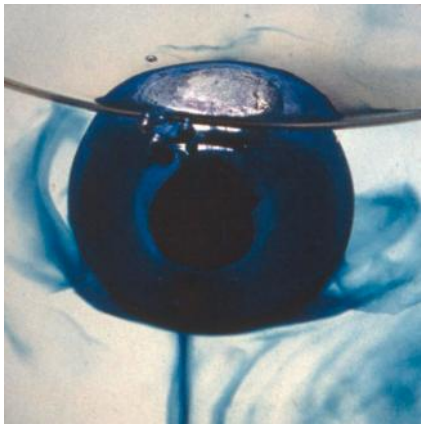


Abb. 29.12 Natrium-Metall löst sich in flüssigem Ammoniak mit blauer Farbe.

Tab. 29.4 Reaktionen der Alkalimetalle.

		Bemerkungen
$2\,M + X_2$	$\rightarrow 2\,MX$	X = F, Cl, Br, I
$4\,Li + O_2$	$\rightarrow 2\,Li_2O$	} s. Abschnitt 26.3 (S. 390)
$2\,Na + O_2$	$\rightarrow Na_2O_2$	
$M + O_2$	$\rightarrow MO_2$	M = K, Rb, Cs
$2\,M + S$	$\rightarrow M_2S$	auch mit Se, Te
$6\,Li + N_2$	$\rightarrow 2\,Li_3N$	nur Li
$12\,M + P_4$	$\rightarrow 4\,M_3P$	auch mit As, Sb; außerdem zahlreiche weitere Phosphide, Arsenide und Antimonide
$2\,M + 2C$	$\rightarrow M_2C_2$	M = Li, Na
$2\,M + H_2$	$\rightarrow 2\,MH$	
$2\,M + 2\,H_2O$	$\rightarrow 2\,MOH + H_2$	Raumtemperatur
$2\,M + 2\,H^+$	$\rightarrow 2\,M^+ + H_2$	heftige Reaktion
$M + NH_3(l)$	$\rightarrow M^+ + e^-(NH_3)$	blaue Lösung mit solvatisierten Elektronen
$2\,M + 2\,NH_3$	$\rightarrow 2\,MNH_2 + H_2$	flüssiges NH_3 in Anwesenheit von Katalysatoren (z. B. Fe); gasförmiges NH_3 erhitzt

M = beliebiges Alkalimetall, wenn nicht anders angegeben

Viele Millionen Tonnen **Natriumhydroxid** werden jährlich durch Elektrolyse von wässriger Natriumchlorid-Lösung hergestellt (vgl. Abschnitt 22.3, S. 340, Abschnitt 24.2 und Abb. 24.2, S. 374). Die Hauptmenge davon wird in der chemischen Industrie eingesetzt. Es gibt zahlreiche weitere Anwendungsgebiete, zu denen der Aufschluss von Bauxit gehört (s. S. 448); große Abnehmer sind die Zellstoffindustrie und die Hersteller von Reinigungsmitteln.

Von ähnlicher Größenordnung ist die Produktion von **Natriumcarbonat** (Na_2CO_3, Soda). Ein Teil davon wird (vor allem in Nordamerika) aus dem Mineral Trona ($Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2\,H_2O$) gewonnen, ein Teil wird synthetisch nach dem Solvay-Verfahren hergestellt. Beim **Solvay-Verfahren** wird die relative Schwerlöslichkeit von Natriumhydrogencarbonat ($NaHCO_3$) ausgenutzt. In einer gesättigten Natriumchlorid-Lösung wird zuerst Ammoniak gelöst, dann wird Kohlendioxid eingeleitet, wobei sich Hydrogencarbonat bildet, das als $NaHCO_3$ ausfällt. Dieses wird durch Erhitzen in Na_2CO_3 überführt („Calcinieren"). Zur Rückgewinnung des Ammoniaks wird die Lösung mit Calciumhydroxid versetzt, das aus Kalkstein hergestellt wird. Als Abfallprodukt fällt Calciumchlorid-Lösung an.

Reaktionsschritte beim Solvay-Verfahren:

$$Na^+(aq) + Cl^-(aq) + NH_3(aq) + CO_2(g) + H_2O \longrightarrow NaHCO_3(s) + NH_4^+(aq) + Cl^-(aq) \quad \times 2$$

$$2\,NaHCO_3(s) \xrightarrow{\Delta} Na_2CO_3(s) + H_2O(g) + CO_2(g)$$

$$CaCO_3(s) \xrightarrow{\Delta} CaO(s) + CO_2(g)$$

$$CaO(s) + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2(s)$$

$$Ca(OH)_2(s) + 2\,NH_4^+(aq) + 2\,Cl^-(aq) \longrightarrow Ca^{2+}(aq) + 2\,Cl^-(aq) + 2\,NH_3(g) + 2\,H_2O$$

Gesamtreaktion: $2\,NaCl + CaCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + CaCl_2$

Natriumcarbonat wird in erster Linie zur Herstellung von Glas benötigt (S. 436), außerdem zur Herstellung von Natriumphosphaten und -silicaten und von Waschmitteln und Seifen (S. 565). Weitere wichtige Natrium-Verbindungen sind Natriumsulfat (für die Waschmittel- und Zellstoffherstellung) und Natriumborate (zur Herstellung von Glas und Keramik, Waschmitteln, Hilfsstoffe für die Metallurgie u. a.).

Kalium-Verbindungen werden hauptsächlich als Düngemittel eingesetzt, und zwar als Kaliumchlorid, das nach Trennung von anderen Salzen direkt aus Salzlagerstätten gewonnen wird, und als Kaliumsulfat und Kaliumnitrat.

29.7 Die Erdalkalimetalle

Die Erdalkalimetalle sind die Elemente der 2. Hauptgruppe (Gruppe 2) des Periodensystems. Sie wirken stark reduzierend und sind nach den Alkalimetallen die reaktivsten Metalle. Sie kommen nicht frei in der Natur vor und werden überwiegend durch Schmelzflusselektrolyse aus den Chloriden hergestellt. Radium ist ein seltenes Element, das nur als Zerfallsprodukt radioaktiver Elemente auftritt und von dem alle Isotope selbst radioaktiv sind.

Wegen der höheren Kernladung hat ein Atom eines Erdalkalimetalls einen kleineren Radius als dasjenige des Alkalimetalls der gleichen Periode. Da es außerdem zwei (statt nur ein) Valenzelektronen hat, ist die Bindung im Metall fester; dies äußert sich in den höheren Schmelz- und Siedepunkten, Dichten und Härten der Erdalkalimetalle im Vergleich zu den Alkalimetallen (Tab. 29.5). Beryllium ist hart genug, um Glas zu ritzen und hat eine gewisse Sprödigkeit; die schwereren Elemente sind weniger spröde. Die Metalle sind silberglänzend und gute elektrische Leiter.

Tab. 29.5 Einige Eigenschaften der Erdalkalimetalle.

	Beryllium	Magnesium	Calcium	Strontium	Barium
Schmelzpunkt /°C	1287	650	842	777	727
Siedepunkt /°C	2471	1090	1484	1382	1897
Dichte /(g cm^{-3})	1,86	1,75	1,55	2,6	3,59
Atomradius[a] /pm	111	160	197	215	217
Ionenradius M^{2+} /pm	(45)	72	100	118	135
Ionisierungsenergie /(kJ · mol^{-1})					
erste	899	738	590	549	503
zweite	1757	1450	1145	1064	965
Normalpotenzial /V					
$2e^- + M^{2+} \rightleftarrows M$	– 1,85	– 2,37	– 2,87	– 2,90	– 2,91

[a] Im Metall

Ein Atom eines Elements der 2. Hauptgruppe hat zwei Valenzelektronen mehr als das im Periodensystem vorausgehende Edelgas. Durch Abgabe der beiden Valenzelektronen entstehen Ionen mit Edelgaskonfiguration.

Im Vergleich zu den Ionen der Alkalimetalle sind diejenigen der Erdalkalimetalle kleiner und haben ein erheblich größeres Verhältnis von Ionenladung zu Ionenradius. Dies hat mehrere Konsequenzen. Die Hydratationsenthalpie eines Erdalkalimetall-Ions ist etwa fünfmal größer als diejenige des Alkalimetalls, das ihm im Periodensystem vorausgeht. In den Verbindungen der Elemente mit den kleinsten Atomen der Gruppe, Beryllium und Magnesium, haben die Bindungen einen nennenswerten kovalenten Anteil, da die Kationen dieser Metalle stark polarisierend auf Anionen wirken. Beim Beryllium ist die Tendenz zur Bildung von kovalenten Bindungen besonders groß; in allen Verbindungen dieses Elements, selbst mit den elektronegativsten Elementen, liegen Bindungen mit kovalenten Anteilen vor. Beryllium hat von den Elementen der Gruppe die größte Tendenz zur Bildung von Komplex-Ionen wie zum Beispiel:

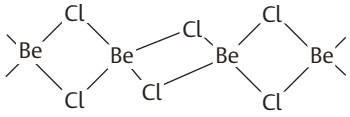
$[Be(OH_2)_4]^{2+}$ $[Be(NH_3)_4]^{2+}$ $[BeF_4]^{2-}$ $[Be(OH)_4]^{2-}$

Berylliumhydroxid ist das einzige amphotere Hydroxid eines Erdalkalimetalls.

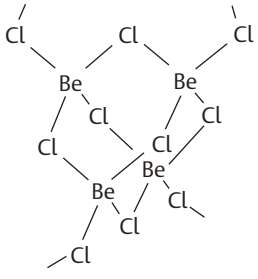
Der kovalente Bindungscharakter in den Berylliumhalogeniden zeigt sich in der schlechten elektrolytischen Leitfähigkeit der geschmolzenen Verbindungen. Bei der Schmelzflusselektrolyse von Berylliumchlorid zur Herstellung von Beryllium wird Natriumchlorid zugesetzt. Im Gaszustand sind $BeCl_2$-Moleküle linear. In beiden Modifikationen von festem Berylliumchlorid sind die Beryllium-Atome tetraedrisch von vier Chlor-Atomen umgeben. Diese geometrische Anordnung findet man auch sonst in den Komplex-Ionen des Berylliums. Festes Berylliumchlorid ist polymer; die Assoziation vom monomeren zum polymeren Berylliumchlorid kann man als Lewis-Säure-Basenreaktion auffassen: Das Be-Atom wirkt als Lewis-Säure, die Cl-Atome der zwei benachbarten $BeCl_2$-Einheiten wirken als Lewis-Basen, die sich mit ihren Elektronenpaaren anlagern.

Wegen der unterschiedlichen Kernladung und Atomgröße sind die Ionisierungsenergien der Erdalkalimetalle größer als die der Alkalimetalle. Ebenso sind jedoch die Hydratationsenergien größer. Infolgedessen haben die Normalpotenziale beider Elementgruppen ähnliche Werte. Die Hydratationsenergie ist am größten für das Be^{2+}-Ion und am kleinsten für das Ba^{2+}-Ion. Da aber die Normalpotenziale parallel zu den Ionisierungsenergien zurückgehen, ist Barium das stärkste und Beryllium das schwächste Reduktionsmittel der Gruppe. Die

$BeCl_2$-Strukturen im festen Zustand



über 405 °C



unter 405 °C

Tab. 29.6 Einige Reaktionen der Erdalkalimetalle.

		Bemerkungen
$M + X_2$	$\rightarrow MX_2$	X = F, Cl, Br, I
$2\,M + O_2$	$\rightarrow 2\,MO$	Ba bildet auch BaO_2
M + S	→ MS	Ebenso mit Se und Te
$3\,M + N_2$	$\rightarrow M_3N_2$	Bei hohen Temperaturen
$6\,M + P_4$	$\rightarrow 2\,M_3P_2$	Bei hohen Temperaturen; außerdem zahlreiche weitere Phosphide unterschiedlicher Zusammensetzung
$M + 2\,C$	$\rightarrow MC_2$	Alle außer Be, das Be_2C bildet; hohe Temperaturen
$M + H_2$	$\rightarrow MH_2$	M = Ca, Sr, Ba bei hohen Temperaturen; Mg mit H_2 unter Druck
$M + 2\,H_2O$	$\rightarrow M(OH)_2 + H_2$	M = Ca, Sr, Ba, Raumtemperatur
$Mg + H_2O$	$\rightarrow MgO + H_2$	Dampf. Keine Reaktion mit Be
$M + 2\,H^+$	$\rightarrow M^{2+} + H_2$	
$Be + 2\,OH^- + 2\,H_2O$	$\rightarrow [Be(OH)_4]^{2-} + H_2$	Nur Be
$M + 2\,NH_3$	$\rightarrow M(NH_2)_2 + H_2$	M = Ca, Sr, Ba; flüssiges NH_3 im Beisein von Katalysatoren
$3\,M + 2\,NH_3$	$\rightarrow M_3N_2 + 3\,H_2$	NH_3-Gas, hohe Temperaturen

M = Beliebiges Erdalkalimetall

Reaktionsfähigkeit zeigt sich in den Reaktionen der Metalle mit Wasser. Beryllium reagiert selbst bei Rotglut nicht. Magnesium reagiert mit kochendem Wasser oder Dampf. Calcium, Strontium und Barium reagieren lebhaft mit kaltem Wasser. Einige Reaktionen der Erdalkalimetalle sind in Tab. 29.6 zusammengefasst.

Im Gegensatz zu den Salzen der Alkalimetalle sind etliche Verbindungen der Erdalkalimetalle nur wenig löslich in Wasser. Einige Löslichkeitsprodukte sind in Tab. 29.7 angegeben. Die Löslichkeit eines Salzes hängt von seiner Gitterenergie (bei der Auflösung aufzubringende Energie) und von der Hydratationsenthalpie der Ionen (beim Lösevorgang freigesetzte Energie) ab. Beim Vergleich der Löslichkeiten von Salzen mit den gleichen Anionen kann man die Hydratationsenthalpie des Anions außer Acht lassen, da sich die Unterschiede aus den anderen beiden Faktoren ergeben.

$$MX(s) \rightarrow M^{2+}(g) + X^{2-}(g) \qquad \Delta H = \text{Gitterenergie} > 0$$

$$\left.\begin{array}{l} M^{2+}(g) \rightarrow M^{2+}(aq) \\ X^{2-}(g) \rightarrow X^{2-}(aq) \end{array}\right\} \Delta H = \text{Hydratationsenthalpie} < 0$$

Die Löslichkeit der *Erdalkalimetall-Sulfate* nimmt mit zunehmender Kationengröße ab; Berylliumsulfat ist leichtlöslich, Bariumsulfat ist schwerlöslich. Die Gitterenergien der Sulfate ändern sich nur wenig in der Reihe von $BeSO_4$ bis $BaSO_4$, da das Sulfat-Ion bedeutend größer als die Kationen ist. Der Gang der

Tab. 29.7 Löslichkeitsprodukte einiger Salze von Erdalkalimetallen.

	OH^-	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	$C_2O_4^{2-}$	F^-	CrO_4^{2-}
Be^{2+}	$6{,}9 \cdot 10^{-22}$	–	–	–	–	–
Mg^{2+}	$5{,}6 \cdot 10^{-12}$	–	$6{,}8 \cdot 10^{-6}$	$4{,}8 \cdot 10^{-6}$	$5{,}2 \cdot 10^{-11}$	–
Ca^{2+}	$5{,}0 \cdot 10^{-6}$	$4{,}9 \cdot 10^{-5}$	$3{,}4 \cdot 10^{-9}$	$2{,}3 \cdot 10^{-9}$	$3{,}1 \cdot 10^{-11}$	$7{,}1 \cdot 10^{-4}$
Sr^{2+}	$6{,}4 \cdot 10^{-3}$	$3{,}4 \cdot 10^{-7}$	$5{,}6 \cdot 10^{-10}$	$5{,}6 \cdot 10^{-8}$	$4{,}3 \cdot 10^{-9}$	$3{,}6 \cdot 10^{-5}$
Ba^{2+}	$2{,}6 \cdot 10^{-4}$	$1{,}1 \cdot 10^{-10}$	$2{,}6 \cdot 10^{-9}$	$1{,}5 \cdot 10^{-8}$	$1{,}8 \cdot 10^{-7}$	$1{,}2 \cdot 10^{-10}$

Löslichkeiten der Sulfate läuft somit parallel zu den Hydratationsenthalpien der Kationen.

Bei den *Hydroxiden* ist die Reihenfolge der Löslichkeiten umgekehrt als bei den Sulfaten; Berylliumhydroxid hat die geringste Löslichkeit. Bei den Hydroxiden ist die Gitterenergie von der Kationengröße abhängig. Die Kräfte im Kristall nehmen mit zunehmender Kationengröße ab. Offensichtlich überwiegt in diesem Falle der Einfluss der Gitterenergie.

Löslichkeiten lassen sich nicht immer so einfach interpretieren. Bei der vorstehenden Betrachtung wurden Entropieeffekte nicht berücksichtigt. Außerdem können die Summen der Gitterenergien und der Hydratationsenthalpien einen unregelmäßigen Gang zeigen, auch wenn die einzelnen Größen einer regelmäßigen Abstufung folgen.

Die Gitterenergien der *Oxide* der Erdalkalimetalle nehmen vom Berylliumoxid zum Bariumoxid ab. Diese Abfolge spiegelt sich in den Reaktionen der Oxide mit Wasser wider. Berylliumoxid ist unlöslich und reagiert nicht mit Wasser. Magnesiumoxid reagiert langsam mit Wasser; geglühtes Magnesiumoxid reagiert nicht. Calcium-, Strontium- und Bariumoxid reagieren leicht und bilden die Hydroxide. BeO und MgO haben sehr hohe Schmelzpunkte (über 2500 °C); geglühtes Magnesiumoxid dient zur Herstellung von feuerfesten Steinen und Geräten („Sintermagnesia“).

$$MO + H_2O \rightarrow M(OH)_2$$

Die *Carbonate* sind umso stabiler, je größer das Kation ist. Berylliumcarbonat ist sehr instabil und lässt sich nur unter CO_2-Atmosphäre halten, bedingt durch die hohe Stabilität von Berylliumoxid.

$$MCO_3(s) \rightarrow MO(s) + CO_2(g)$$

Der CO_2-Partialdruck im Zersetzungsgleichgewicht erreicht Atmosphärendruck bei

540 °C für $MgCO_3$ 1268 °C für $SrCO_3$
908 °C für $CaCO_3$ 1420 °C für $BaCO_3$

Die thermische Zersetzung von Calciumcarbonat („Kalkbrennen“) wird im technischen Maßstab durchgeführt. Aus dem erhaltenen Calciumoxid („gebrannter Kalk“) wird durch Zusatz von Wasser Calciumhydroxid hergestellt („gelöschter Kalk“). Sowohl Calciumoxid wie Calciumhydroxid finden vielfach Anwendung. Calciumoxid dient zum Beispiel zur Herstellung von Calciumcarbid (Abschnitt 28.4, S. 431). Calciumhydroxid ist die billigste Base und kommt wegen dieser Eigenschaften zum Einsatz. Mit Sand und etwas Wasser angerührtes Calciumhydroxid wurde in früheren Zeiten als Mörtel verwendet; durch Reaktion mit Kohlendioxid aus der Luft bildet sich Calciumcarbonat, dessen ineinander verfilzte Kristalle das Mauerwerk zusammenhalten.

$$CaCO_3 \xrightarrow{\Delta} CaO + CO_2$$

gebrannter Kalk

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$$

gelöschter Kalk

$$Ca(OH)_2(s) + CO_2(g) \rightarrow CaCO_3(s) + H_2O(l)$$

Während die Carbonate der Erdalkalimetalle schwerlöslich sind, lösen sich die *Hydrogencarbonate*. Dies spielt bei der Bildung des „harten Wassers“ in der Natur eine Rolle. Kohlendioxid aus der Luft löst sich in Gewässern und reagiert mit Kalkgestein, das als Hydrogencarbonat in Lösung geht. Die relativ hohen Ca^{2+}-Konzentrationen, die so in das Wasser gelangen können, stören oft bei der Verwendung des Wassers, zum Beispiel weil sie die Wirkung von Seife mindern (vgl. S. 565). Bei Temperaturen über 70 °C oder beim Verdampfen des Wassers verlagert sich das nebenstehende Gleichgewicht wieder nach links. Dies führt zur Bildung von Tropfsteinen in Höhlen und zur Abscheidung von Kesselstein beim Kochen von Wasser. Zur Entfernung von störenden Ca^{2+}-Ionen aus Brauchwasser verwendet man Ionenaustauscher (S. 436.) oder Nanofilter, die einfach geladene Ionen passieren lassen, aber nicht zweifach geladene (S. 220).

$$CaCO_3(s) + CO_2(aq) + H_2O \rightleftarrows Ca^{2+}(aq) + 2\,HCO_3^-(aq)$$

Wegen der hohen Hydratationsenthalpie der Erdalkalimetall-Ionen nehmen die Erdalkali-Salze leicht „Hydratwasser“ auf. Die wasserfreien Salze sind stark hygroskopisch und werden als Trocknungsmittel verwendet, z. B. $Mg(ClO_4)_2$, $CaCl_2$, $CaSO_4$ und $Ba(ClO_4)_2$. Das Hydrat $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$ (Gips) spaltet bei 120 °C einen Teil des Wassers ab und geht in Calciumsulfat-Hemihydrat ($CaSO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$, gebrannter Gips) über; beim Verrühren mit Wasser wird dieses wieder aufgenommen und Gips kristallisiert zu einer festen Masse aus verfilzten Kriställchen.

Das Hydrat des Beryllium-Ions hat saure Eigenschaften, Lösungen von Beryllium-Salzen reagieren deshalb sauer. Berylliumhydroxid ist amphoter. Dagegen liegen die nur mäßig gut löslichen Hydroxide von Calcium, Strontium und

$$[Be(OH_2)_4]^{2+} \rightleftarrows [Be(OH_2)_3(OH)]^+ + H^+(aq)$$

Barium in wässriger Lösung vollständig ionisiert vor; die Lösungen reagieren basisch.

Wegen der besonders geringen Größe des Be-Atoms und Be^{2+}-Ions fällt Beryllium mehr noch als Lithium aus der Reihe im Vergleich zu den übrigen Elementen ihrer Gruppe. Die Schrägbeziehung zwischen Beryllium und Aluminium ist besonders augenfällig. Da das höher geladene Al^{3+}-Ion größer als das Be^{2+}-Ion ist, sind beide Ionen von etwa gleich starken elektrischen Feldern umgeben. Zu den Ähnlichkeiten gehören die Normalpotenziale, das amphotere Verhalten von $Be(OH)_2$ und $Al(OH)_3$, die Eigenschaften der Halogenide als Lewis-Säuren und die hohen Schmelzpunkte der Oxide.

Beryllium, Magnesium und Aluminium oxidieren sich oberflächlich an der Luft. Die festhaftende Schicht des schwerlöslichen Oxids schützt das Metall vor dem Angriff durch Wasser und selbst durch konzentrierte Salpetersäure. Nichtoxidierende Säuren (auch verdünnte Salpetersäure) lösen die Oxidschicht auf und greifen die Metalle an. Nur dank der Oxidschicht sind die Metalle als Werkstoffe verwendbar. Beryllium findet allerdings nur begrenzt Anwendung, da es sehr selten ist und Beryllium-Staub und Beryllium-Verbindungen sehr toxisch sind.

29.8 Die Metalle der 3. Hauptgruppe

Allgemeine Eigenschaften der Elemente der 3. Hauptgruppe (Gruppe 13) wurden in Abschnitt 28.8 (S. 437) behandelt, einige Zahlenwerte dazu finden sich dort in Tab. 28.3.

Aluminium ist mit einem Massenanteil von etwa 8 % das häufigste Metall in der Erdkruste. Es wird durch Elektrolyse von Aluminiumoxid in einer Kryolith-Schmelze ($Na_3[AlF_6]$) hergestellt (Hall-Héroult-Verfahren, s. S. 452). **Gallium, Indium** und **Thallium** sind in der Natur weit verbreitet, jedoch nur in Spurenmengen. Gallium fällt als Nebenprodukt bei der Aluminium-Gewinnung an, da Bauxit bis zu 0,01 % Gallium enthält. Indium und Thallium sind in Sulfid-Erzen (ZnS, PbS) in kleiner Menge enthalten und werden aus dem Flugstaub gewonnen, der beim Rösten der Sulfide entsteht. Die reinen Metalle können durch Elektrolyse aus wässriger Lösung abgeschieden werden. Sie sind weich, silberglänzend und haben relativ niedrige Schmelzpunkte (Tab. 28.3, S. 438). Gallium schmilzt in der Hand; mit einem Schmelzpunkt von 30 °C und einem Siedepunkt von 2400 °C ist es über einen ungewöhnlich großen Temperaturbereich flüssig und eignet sich deshalb zur Füllung von Thermometern.

Reaktivität. Die Metalle sind ziemlich reaktionsfähig (Tab. 29.8). Aluminium-Pulver ist mit großer Wärmeentwicklung brennbar. Aluminium, Gallium und Indium (nicht Thallium) überziehen sich mit einer schützenden Oxidschicht

Tab. 29.8 Reaktionen von Aluminium, Gallium, Indium und Thallium.

	Bemerkungen
$2\,M + 3\,X_2 \rightarrow 2\,MX_3$	X = F, Cl, Br, I; mit Tl TlF_3, TlCl, TlBr und TlI; $TlCl_3$ und $TlBr_3$ indirekt herstellbar
$4\,M + 3\,O_2 \rightarrow 2\,M_2O_3$	Hohe Temperaturen; mit Tl auch Tl_2O
$2\,M + 3\,S \rightarrow M_2S_3$	Hohe Temperaturen; mit Tl auch Tl_2S; genauso mit Se und Te
$2\,Al + N_2 \rightarrow 2\,AlN$	Nur Al; GaN und InN sind indirekt herstellbar
$2\,M + 6\,H^+ \rightarrow 2\,M^{3+} + 3\,H_2$	M = Al, Ga, In; mit Tl → Tl^+
$2\,M + 2\,OH^- + 6\,H_2O \rightarrow 2\,[M(OH)_4]^- + 3\,H_2$	M = Al und Ga

und reagieren deshalb nicht mit Salpetersäure. Nichtoxidierende Säuren und starke Basen lösen die Oxidschicht und greifen die Metalle an. Ebenso korrodiert Aluminium an Luft sehr schnell, wenn sich aus anderen Gründen keine geschlossene Oxidschicht bilden kann. Dies ist zum Beispiel dann der Fall, wenn Aluminium mit Quecksilber oder Quecksilber-Verbindungen (die vom Aluminium zu Quecksilber reduziert werden) in Kontakt kommt, wobei sich oberflächlich Aluminiumamalgam (Al-Hg-Legierung) bildet; das Quecksilber an der Oberfläche verhindert die Ausbildung der geschlossenen Oxidschicht, außerdem wirkt es als Kathode eines Lokalelementes (vgl. Abschnitt 22.12, S. 357).

Aufgrund der rasch ablaufenden Korrosion von Aluminium, das mit Quecksilber in Kontakt gekommen ist, ist die Mitnahme von Quecksilber und Quecksilber-Verbindungen in Flugzeugen verboten.

Wie bei der Elektronenkonfiguration ns^2np^1 zu erwarten, ist +III die wichtigste Oxidationszahl. In der Mehrzahl der Verbindungen mit den Elementen in der Oxidationszahl +III liegen kovalente Bindungen vor. In wässriger Lösung treten M^{3+}-Ionen auf, die durch Hydratation stabilisiert sind; die Hydratationsenthalpien sind hoch.

Die *Sulfate, Nitrate* und *Halogenide* sind leicht löslich in Wasser, wobei die Lösungen sauer reagieren. Wegen der Säurestärke der hydratisierten Ionen sind Salze von schwachen Säuren wie Carbonate, Sulfide und Acetate in wässriger Lösung nicht existenzfähig; sie werden durch die Reaktion mit Wasser vollständig zersetzt. Auch Komplexe mit Ammoniak sind nicht in Wasser haltbar.

$$[M(OH_2)_6]^{3+} \rightarrow [M(OH_2)_5OH]^{2+} + H^+(aq)$$

$$[M(OH_2)_6]^{3+} + NH_3 \rightarrow [M(OH_2)_5OH]^{2+} + NH_4^+$$

$$2\,[M(OH_2)_6]^{3+} + 3\,S^{2-} \rightarrow 2\,M(OH)_3(s) + 3\,H_2S + 6\,H_2O$$

Die *Hydroxide* $M(OH)_3$ sind unlöslich in Wasser. Aluminium- und Galliumhydroxid sind amphoter.

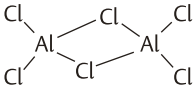
$$Al^{3+}(aq) \underset{-3\,OH^-}{\overset{+3\,OH^-}{\rightleftharpoons}} Al(OH)_3(s) \underset{-OH^-}{\overset{+OH^-}{\rightleftharpoons}} [Al(OH)_4]^-(aq)$$

Aluminiumoxid (Al_2O_3) ist ebenfalls unlöslich in Wasser. Es tritt in mehreren Modifikationen auf, von denen das α-Al_2O_3 als Mineral Korund vorkommt. Synthetisch wird es durch Glühen von Aluminiumhydroxid oder durch Verbrennen von Aluminium hergestellt. Korund ist ein wertvoller Werkstoff, der wegen seiner großen Härte als Schleifmaterial und wegen seiner chemischen Widerstandsfähigkeit und seines hohen Schmelzpunktes (2045 °C) als Gefäßmaterial bei hohen Temperaturen eingesetzt wird.

Aluminiumsulfat bildet eine Reihe von gut kristallisierenden Doppelsalzen der Zusammensetzung $A[Al(SO_4)_2] \cdot 12\,H_2O$, die Alaune. A steht dabei für ein Alkalimetall-Ion oder ein anderes einwertiges Kation, ausgenommen Li^+, das zu klein ist. Anstelle von Al^{3+} können auch andere dreiwertige Metall-Kationen treten.

Alaune: $A[Al(SO_4)_2] \cdot 12\,H_2O$
allgemein: $A[M(SO_4)_2] \cdot 12\,H_2O$
A = Na, K, Rb, Cs, NH_4, Ag, Tl
M = Ga, In, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Rh und Ir (alle in der Oxidationsstufe +III)

Die *Trichloride, -bromide* und *-iodide* der Elemente der 3. Hauptgruppe sind starke Lewis-Säuren. Aluminiumchlorid wird häufig bei Reaktionen eingesetzt, die eine Lewis-Säure als Katalysator benötigen (z. B. bei der Friedel-Crafts-Reaktion, Abschnitt 31.7, S. 508). Im Dampfzustand und in Lösung in organischen Lösungsmitteln assoziiert Aluminiumchlorid zu dimeren Molekülen, in denen die Al-Atome tetraedrisch von Chlor-Atomen umgeben sind. Im festen Zustand geht die Assoziation noch weiter; festes Aluminiumchlorid hat eine Schichtenstruktur mit Aluminium-Atomen der Koordinationszahl 6 (Abb. 24.5, S. 378). Die dimere Molekülstruktur tritt auch bei den Trihalogeniden von Gallium und Indium auf (ausgenommen Fluoride).



Hydride in der Art wie bei den Borhydriden werden von Aluminium, Gallium, Indium und Thallium nicht gebildet. Im Aluminiumhydrid, AlH_3, liegen jedoch AlHAl-Dreizentrenbindungen wie im B_2H_6 vor (Abschnitt 28.11, S. 441). Jedes Wasserstoff-Atom im AlH_3 ist an einer Dreizentrenbindung beteiligt und jedes Aluminium-Atom ist von sechs Wasserstoff-Atomen oktraedrisch umgeben. GaH_3 ist eine Flüssigkeit, die bereits bei Raumtemperatur in die Elemente zerfällt, InH_3 ist zu instabil, um isoliert zu werden. Die gleiche Stabilitätsabfolge gilt für die Tetrahydrido-Anionen, die in der Reihe

$$[BH_4]^- > [AlH_4]^- > [GaH_4]^- > [InH_4]^- > [TlH_4]^-$$

abnimmt. Natriumtetrahydridoaluminat wird technisch aus Natrium, Aluminium und Wasserstoff unter Druck hergestellt. Ebenso wie $Li[AlH_4]$, ist es ein

starkes Reduktionsmittel, das zur Synthese von vielen Wasserstoff-Verbindungen dient (vgl. S. 368).

$2\,Ga + 2\,NH_3 \rightarrow 2\,GaN + 3\,H_2$
$Ga_2O_3 + 2\,NH_3 \rightarrow 2\,GaN + 3\,H_2O$

Galliumnitrid GaN wird aus Galliummetall oder Galliumoxid mit Ammoniak hergestellt. Als Halbleitermaterial dient es für Hochleistungstransistoren und für blaue Leuchtdioden.

Aus 90 % In_2O_3 und 10 % SnO_2 wird Indiumzinnoxid („ITO“) hergestellt. Dieses Mischoxid ist optisch transparent und elektrisch leitfähig. Es wird in Form dünner Schichten auf Glasplatten in Flüssigkristallanzeigen verwendet (S. 192).

Mit zunehmender Ordnungszahl nimmt in der 3. Hauptgruppe die Bedeutung der Oxidationszahl +I zu. Das np^1-Elektron lässt sich bei den schweren Elementen leichter abspalten als die ns^2-Elektronen. Der entsprechende Effekt ist auch bei den Elementen der 4. und 5. Hauptgruppe zu verzeichnen. Die geringe Reaktionsbereitschaft von Quecksilber, das vor dem Thallium im Periodensystem steht, wird ebenfalls dem reaktionsträgen $6s^2$-Elektronenpaar zugeschrieben.

Beim Aluminium spielt die Oxidationszahl +I nur eine untergeordnete Rolle. Bei hohen Temperaturen um 1000 °C bildet sich aus Al und HCl gasförmiges AlCl. Leitet man den AlCl-Dampf in ein kaltes Lösungsmittel wie Benzol ein, kann das Al(I)-chlorid einige Zeit aufbewahrt werden. Als Feststoff existiert es nicht, da es unter Disproportionierung in Al und $AlCl_3$ zerfällt. Gallium und Indium bilden bei höheren Temperaturen Verbindungen wie Ga_2O, GaI, In_2O, InCl oder InBr. Stabiler sind die Verbindungen, in denen nur die Hälfte des Galliums bzw. Indiums in der Oxidationsstufe +I vorliegt: die „Dihalogenide“ haben einen Aufbau von der Art $Ga^+[GaCl_4]^-$. Die Ionen Ga^+ und In^+ sind in wässriger Lösung nicht stabil.

Beim Thallium ist die Oxidationsstufe +I die wichtigere. In wässriger Lösung ist das Tl^+-Ion stabiler als das Tl^{3+}-Ion; Tl^{3+}-Ionen wirken als starkes Oxidationsmittel. Thallium(I)-oxid (Tl_2O) löst sich in Wasser, wobei das lösliche Hydroxid TlOH entsteht, das eine ähnlich starke Base wie die Alkalimetallhydroxide ist. Im Übrigen zeigt das Tl^+-Ion Ähnlichkeiten auch zum Ag^+-Ion (wie bei den Silber-Salzen sind das Chlorid, Bromid, Iodid, Sulfid und Chromat schwerlöslich; Sulfat, Nitrat und Fluorid sind löslich). Thallium-Verbindungen sind sehr toxisch.

29.9 Die Metalle der 4. Hauptgruppe

Von den Elementen der 4. Hauptgruppe (Gruppe 14) werden **Zinn** und **Blei** zu den Metallen gezählt. **Germanium** ist ein Halbmetall, das viele Ähnlichkeiten zum Silicium aufweist und wie dieses in der Halbleitertechnik von Bedeutung ist. Die allgemeinen Eigenschaften der Elemente dieser Gruppe wurden im Abschnitt 28.1 (S. 425) behandelt, und Tab. 28.1 enthält einige Angaben dazu. Die Metalle finden sich nicht häufig in der Natur; Germanium ist ein seltenes Element. Zinn und Blei haben relativ niedrige Schmelzpunkte. Blei ist besonders weich.

29

Die Metalle sind mäßig reaktionsfähig (Tab. 29.9). Obwohl Zinn und Blei etwa das gleiche Normalpotenzial zeigen ($M^{2+} + 2\,e^- \rightarrow M$, $E^0 \approx -0{,}13$ V), erscheint Blei etwas reaktionsträger, weil es durch schwerlösliche Oberflächenschichten geschützt wird. So wird die Reaktion von Blei mit Schwefel- oder Salzsäure durch die Bildung von schwerlöslichem Blei(II)-sulfat bzw. -chlorid auf der Oberfläche unterdrückt.

Blei(IV)-Verbindungen

PbO_2	$Pb(OCOCH_3)_4$	PbF_4
Pb_3O_4		$PbCl_4$

Wegen der Valenzelektronen-Konfiguration ns^2np^2 werden zwei Oxidationsstufen beobachtet: +II und +IV. Die Bedeutung der Oxidationszahl +IV ist beim Blei am geringsten, nur wenige Blei(IV)-Verbindungen spielen eine Rolle. Dagegen ist die Oxidationszahl +II beim Germanium relativ instabil und in wässriger Lösung nicht haltbar. Beim Zinn sind beide Oxidationszahlen von Bedeutung. In den meisten Verbindungen der Oxidationszahl +II und +IV herrschen kovalente Bindungen vor, auch wenn PbF_2 als Ionenverbindung anzusehen ist.

Tab. 29.9 Reaktionen von Germanium, Zinn und Blei.

	Bemerkungen
$M + 2\,X_2 \rightarrow MX_4$	X = F, Cl, Br, I; M = Ge, Sn
$Pb + X_2 \rightarrow PbX_2$	
$M + O_2 \rightarrow MO_2$	M = Ge, Sn; hohe Temperatur
$2\,Pb + O_2 \rightarrow 2\,PbO$	
$M + 2\,S \rightarrow MS_2$	M = Ge, Sn; hohe Temperatur
$Pb + S \rightarrow PbS$	
$M + 2\,H^+ \rightarrow M^{2+} + H_2$	M = Sn, Pb
$3\,M + 4\,H^+ + 4\,NO_3^- \rightarrow 3\,MO_2 + 4\,NO + 2\,H_2O$	M = Ge, Sn
$3\,Pb + 8\,H^+ + 2\,NO_3^- \rightarrow 3\,Pb^{2+} + 2\,NO + 4\,H_2O$	
$M + OH^- + 2\,H_2O \rightarrow [M(OH)_3]^- + H_2$	M = Sn, Pb; sehr langsam

Alle Elemente der 4. Hauptgruppe bilden *Dioxide*; SnO_2 kommt in der Natur vor (Kassiterit oder Zinnstein, wichtigstes Zinn-Mineral). Während sich GeO_2 und SnO_2 bei der Reaktion der Elemente mit Sauerstoff bilden, verbrennt Blei nur zu PbO (Bleiglätte). PbO_2 kann durch Oxidation von PbO oder anderen Blei(II)-Verbindungen mit starken Oxidationsmitteln in basischer Lösung hergestellt werden. Es wirkt selbst stark oxidierend und ist im Gegensatz zu GeO_2 und SnO_2 thermisch instabil. Beim Erwärmen spaltet PbO_2 Sauerstoff ab, wobei Pb_3O_4 (Mennige) und bei stärkerem Erhitzen Blei(II)-oxid entsteht. Pb_3O_4 ist als gemischtvalente Verbindung anzusehen, in der Blei in zwei Oxidationsstufen vorkommt: $Pb_2^{II}Pb^{IV}O_4$.

Stannate entstehen beim Zusammenschmelzen von SnO_2 mit Alkali- oder Erdalkalimetalloxiden. Mit Wasser bilden sich daraus Hexahydroxidostannate mit dem Anion $[Sn(OH)_6]^{2-}$. Das entsprechende Hexahydroxidoplumbat entsteht bei der Reaktion von PbO_2 mit heißer, konzentrierter Kalilauge. Die Tetrahydroxide $M(OH)_4$ sind unbekannt; beim Ansäuern einer $[M(OH)_6]^{2-}$-Lösung fallen die Dioxide aus.

Zusatz von OH^--Ionen zu einer wässrigen Sn^{2+}- oder Pb^{2+}-Lösung führt zur Ausfällung der *Hydroxide* $Sn(OH)_2$ bzw. $Pb(OH)_2$. Wenn sie erhitzt werden, entstehen daraus die Oxide SnO bzw. PbO. Diese Oxide und Hydroxide verhalten sich amphoter. In basischer Lösung entstehen Trihydroxidostannite bzw. -plumbite. Auch vom Germanium kennt man entsprechende Germanite. Das Trihydroxidostannit(1–)-Ion, $[Sn(OH)_3]^-$, wirkt stark reduzierend. Die wässrigen Lösungen von Sn^{2+}- und Pb^{2+}-Verbindungen reagieren sauer; um die Ausfällung von „basischen Salzen" wie z. B. Sn(OH)Cl zu verhindern, werden Zinn(II)-Lösungen in der Regel Säuren zugesetzt.

Die *Disulfide* GeS_2 und SnS_2 lassen sich aus den Elementen durch Reaktion mit Schwefel herstellen, PbS_2 lässt sich dagegen nicht herstellen. Analog zur Reaktion der Dioxide mit Basen reagieren die Disulfide mit Alkalimetallsulfiden oder Ammoniumsulfid in wässriger Lösung und bilden Sulfido-Anionen (Thio-Anionen). Das $Sn_2S_6^{4-}$-Ion ist dimer und hat die gleiche Struktur wie das isoelektronische Indium(III)-chlorid In_2Cl_6.

Die *Sulfide* SnS und PbS können aus wässrigen Lösungen von Zinn(II)- bzw. Blei(II)-Verbindungen durch Reaktion mit H_2S ausgefällt werden. Blei(II)-sulfid entsteht auch durch direkte Vereinigung der Elemente. Es kommt in der Natur als Mineral „Bleiglanz" vor, welches das wichtigste Bleierz ist. Diese Sulfide lösen sich nicht in Lösungen von Alkalimetallsulfiden.

Mit Ausnahme von $PbBr_4$ und PbI_4 sind alle *Tetrahalogenide* der Elemente der 4. Hauptgruppe bekannt. Wegen des starken Oxidationsvermögens von Blei in der Oxidationsstufe +IV kann dieses nicht neben Brom und Iod in der Oxida-

$$Pb(OH)_3^-(aq) + OCl^-(aq) \rightarrow PbO_2(s) + Cl^-(aq) + OH^-(aq) + H_2O$$

$$2\,e^- + 4\,H^+ + PbO_2 \rightarrow Pb^{2+} + 2\,H_2O \qquad E^0 = +1{,}46V$$

$$Na_2O(l) + SnO_2(s) \rightarrow Na_2SnO_3(l)$$

$$Na_2SnO_3(s) + 3\,H_2O \rightarrow 2\,Na^+(aq) + [Sn(OH)_6]^{2-}(aq)$$

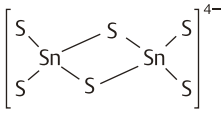
$$PbO_2(s) + 2\,OH^-(aq) + 2\,H_2O \rightarrow [Pb(OH)_6]^{2-}(aq)$$

$$[M(OH)_6]^{2-}(aq) + 2\,H^+(aq) \rightarrow MO_2(s) + 4\,H_2O \quad (M = Sn, Pb)$$

$$PbO(s) + OH^-(aq) + H_2O \rightarrow [Pb(OH)_3]^-(aq)$$

$$2\,e^- + [Sn(OH)_6]^{2-} \rightleftarrows [Sn(OH)_3]^- + 3\,OH^- \qquad E^0 = -0{,}93V$$

$$2\,SnS_2(s) + 2\,S^{2-}(aq) \rightarrow Sn_2S_6^{4-}(aq)$$



tionsstufe –I existieren. Auch $PbCl_4$ ist zersetzlich, beim Erhitzen auf 100 °C zerfällt es explosionsartig. Die Tetrachloride, -bromide und -iodide bestehen aus tetraedrischen Molekülen; sie lassen sich leicht verflüchtigen. Mit Wasser erleiden sie Hydrolyse, wobei wasserhaltige Dioxide entstehen.

Alle *Dihalogenide* von Germanium, Zinn und Blei sind bekannt, von denen die ersteren jedoch nicht besonders stabil sind. Die Blei(II)-halogenide entstehen durch direkte Reaktion der Elemente. Da sie in Wasser schwerlöslich sind, können sie auch aus wässrigen Pb^{2+}-Lösungen durch Zusatz von Halogenid-Ionen ausgefällt werden. Während bei der Reaktion von Zinn mit Chlor Zinntetrachlorid entsteht, erhält man bei der Reaktion mit dem schwächeren Oxidationsmittel HCl (als Gas oder in Form von Salzsäure) nur Zinn(II)-chlorid.

$$Sn(s) + 2\,HCl(g) \rightarrow SnCl_2(s) + H_2O(g)$$

Alle Dihalogenide sind weniger flüchtig als die entsprechenden Tetrahalogenide, was einen höheren Ionencharakter anzeigt. Alle Halogenide sind Lewis-Säuren, wobei die Tetrahalogenide wesentlich stärkere Lewis-Säuren sind. Durch Reaktion mit Halogenid-Ionen entstehen komplexe Anionen. Wegen der Bildung solcher Ionen gehen die in Wasser schwerlöslichen Blei(II)-halogenide in Anwesenheit überschüssiger Halogenid-Ionen in Lösung.

$$MCl_2(s) + Cl^-(aq) \rightarrow [MCl_3]^-(aq)$$
$$MCl_4(l) + 2\,Cl^-(solv) \rightarrow [MCl_6]^{2-}(solv)$$
$$M = Ge,\ Sn,\ Pb$$

Während Germanium einige *Hydride* der allgemeinen Formel Ge_nH_{2n+2} bildet, sind vom Zinn und Blei nur die Hydride Stannan (SnH_4) und Plumban (PbH_4) bekannt. Plumban ist sehr instabil und zerfällt bereits bei 0 °C in die Elemente; Stannan zersetzt sich bei etwa 150 °C.

Metallisches Zinn wird zum Rostschutz von Eisen verwendet („Weißblech"); um das Eisen mit Zinn zu überziehen, wird es in geschmolzenes Zinn getaucht. Wegen der relativ geringen Toxizität eignet sich Weißblech zur Herstellung von Konservendosen. Legierungen aus Zinn und Blei dienen zum Löten. SnO_2 wird als Pigment zur Herstellung von weißem Emaille verwendet. Blei ist relativ korrosionsbeständig und gut formbar, es dient zur Herstellung von Behältern und Rohren für aggressive Flüssigkeiten. Bleiblech wird zum Strahlenschutz gegen Röntgen- und γ-Strahlen eingesetzt. Außerdem dient Blei zur Herstellung von Akkumulatoren (Abschnitt 22.14, S. 359). Tetraethylblei $[(H_5C_2)_4Pb]$ wurde dem Benzin einst zugesetzt, um dessen Klopffestigkeit zu erhöhen.

29.10 Die Übergangsmetalle

Die Übergangsmetalle sind die Elemente der Nebengruppen des Periodensystems. Nach der Zählweise der IUPAC (Internationale Union für reine und angewandte Chemie) sind das die Gruppen 3 bis 12; nach der herkömmlichen, auch noch gebräuchlichen Zählweise beginnen die Nebengruppen mit der 3. Nebengruppe. Nach der 8. Nebengruppe, in der eigentlich drei Gruppen zusammengefasst sind, folgt die 1. und 2. Nebengruppe, dann die 3. Hauptgruppe. Diese Nummerierung spiegelt die chemischen Eigenschaften der Elemente wider.

Im Allgemeinen handelt es sich um Metalle mit hohen Schmelzpunkten, hohen Siedepunkten und hohen Verdampfungswärmen. Die Elemente der 2. Nebengruppe, Zink, Cadmium und Quecksilber, sind Ausnahmen; Quecksilber ist bei Raumtemperatur flüssig, Zink und Cadmium haben relativ niedrige Schmelzpunkte und alle drei sind relativ leicht verdampfbar (sie werden durch Destillation gereinigt). Die Übergangsmetalle sind überwiegend gute elektrische Leiter; vor allem die Elemente der 1. Nebengruppe sind hier hervorzuheben (vgl. Tab. 29.1, S. 445).

Die Metalle und ihre Legierungen finden vielfache Anwendung, da sie sehr unterschiedliche Ansprüche bezüglich ihrer mechanischen, sonstigen physikalischen und chemischen Eigenschaften erfüllen können (z. B. elektrische und magnetische Eigenschaften, Reflexionsvermögen, Korrosionsbeständigkeit u. a.). Ebenso finden viele ihrer Verbindungen Anwendung, zum Beispiel als Pigmente. Ein Pigment ist ein farbiger, feinteiliger Feststoff, der in Lacken und Farben suspendiert ist. Übersicht: Tab. 29.10.

Tab. 29.10 Einige Verwendungszwecke der Übergangsmetalle.

als Metalle	Verwendung	Verbindungen	Verwendung
Y/Co-, Sm/Co-Legierungen	Permanentmagnete	$Y_3Al_5O_{12}$ Ce^{3+}, Nd^{3+}, Eu^{2+}, Tb^{3+}, Er^{3+}, Yb^{3+}	YAG- und YIG-Laser[b] Dotiermaterial für optische Anwendungen
$LaNi_5$	Elektrodenmaterial in Ni-Metallhydrid-Batterien (H-Speicher)	La_2O_3	Einstellen des Brechungsindexes von Gläsern
Ce	Feuersteine	Nd_2O_3	Einfärben von Glas (Sonnenbrillen)
Ln[a]	Stahl	BaFBr mit Eu^{2+}	Bildplatten für Röntgengeräte
		UO_2	Kernreaktorbrennstoff
Ti	Flugzeug- und Raketenbau, Stahl, Brillengestelle, Prothesen	TiO_2 $BaTiO_3$	Weißpigment Dielektrikum für Kondensatoren
Zr	Reaktorbau, Stahl	ZrO_2	Hochleistungskeramik, Zahnersatz, Brennstoffzellenelektrolyt
		$Pb(Ti,Zr)O_3$	Piezokeramik, Ferroelektrischer Werkstoff
V, Nb, Ta	Stahl	Nb_3Sn	Supraleitende Drähte
Ta	Kondensatoren, chirurgische Instrumente	Ta_2O_5	Oberflächenentspiegelung von Glas, Dielektrikum in kleinen Kondensatoren
Cr	Stahl, Rostschutzüberzug, Turbinenbau	Cr_2O_3 CrO_2 $PbCrO_4$ $K_2Cr_2O_7$ $CrSO_4(OH)$	Grünpigment, Einfärben von Glas (grün) Magnetische Informationsspeicher Gelbpigment Oxidationsmittel Gerbung von Leder
Mo	Stahl, Hitzeschilder für Raketen	MoS_2	Schmiermittel
W	Glühdrähte, Stahl	WC	Schneidwerkzeuge
Mn	Stahl	$KMnO_4$ MnO_2	Oxidationsmittel Trockenbatterien
Fe	Werkstoff, Stahl, Magnete	Fe_2O_3 Fe_3O_4 FeO(OH) $K[Fe_2(CN)_6]$	Rotbraun-Pigment, Magnetische Speicher Schwarzpigment Gelbpigment Blaupigment
Co	Stahl, Legierungen	CoO Li_xCoO_2	Einfärben von Glas (blau) Elektrodenmaterial für Batterien
Ni	Stahl, Legierungen, Batterien, Rostschutzüberzüge, Münzen, Katalysator		
Rh	Spiegel, Katalysator		
Pd	Katalysator	$PdCl_2$	Katalysator
Pt	Katalysator, chemische Geräte, Schmuck	*cis*-$Pt(NH_3)_2Cl_2$	Krebstherapie
Cu	Elektrische Leitungen, Werkstoff, Legierungen, Münzen		
Ag	Spiegel, Besteck, Schmuck, Zahnfüllungen, bakterizide Beschichtungen	AgBr	Photografische Filme
Au	Elektrische Kontakte, Schmuck, Zahnfüllungen		
Zn	Rostschutzüberzug, Batterien, Legierungen	ZnS	Leuchtstoff in Kathodenstrahlröhren
Cd	Regelstäbe in Kernreaktoren	CdS CdTe	Gelbpigment (nur begrenzt erlaubt) Solarzellen
Hg	NaCl-Elektrolyse, Leuchtstoffröhren		

[a] Ln: Lanthanoid; [b] YAG = Yttrium-Aluminium-Granat, YIG = Yttrium-Eisen-Granat
Stahl: C-haltige Legierungen aus Eisen mit verschiedenen Metallen, z. B. mit Chrom und Vanadium für Werkzeuge; rostfreier Stahl (V2A-Stahl): 18% Cr und 8% Ni

Tab. 29.11 Elektronenkonfigurationen der Valenz-Unterschalen von Übergangsmetall-Atomen.

Sc $3d^1 4s^2$	Y $4d^1 5s^2$	La $5d^1 6s^2$
Ti $3d^2 4s^2$	Zr $4d^2 5s^2$	Hf $5d^2 6s^2$
V $3d^3 4s^2$	Nb $4d^4 5s^1$	Ta $5d^3 6s^2$
Cr $3d^5 4s^1$	Mo $4d^5 5s^1$	W $5d^4 6s^2$
Mn $3d^5 4s^2$	Tc $4d^6 5s^1$	Re $5d^5 6s^2$
Fe $3d^6 4s^2$	Ru $4d^7 5s^1$	Os $5d^6 6s^2$
Co $3d^7 4s^2$	Rh $4d^8 5s^1$	Ir $5d^7 6s^2$
Ni $3d^8 4s^2$	Pd $4d^{10}$	Pt $5d^9 6s^1$
Cu $3d^{10} 4s^1$	Ag $4d^{10} 5s^1$	Au $5d^{10} 6s^1$
Zn $3d^{10} 4s^2$	Cd $4d^{10} 5s^2$	Hg $5d^{10} 6s^2$

Das besondere Merkmal der Übergangsmetalle ist die schrittweise Besetzung von *d*- bzw. *f*-Orbitalen, wenn man in einer Periode von Element zu Element geht. Es werden Orbitale der *d*-Unterschale besetzt, deren Hauptquantenzahl eine Einheit geringer ist als die der äußersten Schale des betreffenden Atoms (Tab. 29.11). Bei den Lanthanoiden und Actinoiden werden innere *f*-Orbitale besetzt (Abschnitt 29.11, S. 472).

In ihren **chemischen Eigenschaften** zeigen die Übergangsmetalle eine große Vielfalt. Viele Verbindungen sind farbig und viele sind paramagnetisch. Da die *d*-Orbitale mit Hauptquantenzahl $(n-1)$ den *s*-Orbitalen mit Hauptquantenzahl n energetisch nahe liegen, sind die *ns*- und $(n-1)d$-Elektronen an der Verbindungsbildung beteiligt. Die Nebengruppenelemente treten in ihren Verbindungen mit mehr als einer Oxidationsstufe auf (Tab. 29.12). Ausnahmen sind das fast ausschließlich zweiwertige vorkommende Zink und die fast immer dreiwertig vorkommenden Elemente der dritten Nebengruppe. Die höchste Oxidationszahl und die größte Vielfalt an Oxidationszahlen findet man in der 4. Periode beim Mangan (7. Nebengruppe) und in der 5. und 6. Periode beim Ruthenium und Osmium (8. Nebengruppe). Für diese drei Elemente und für alle innerhalb einer Periode ihnen vorausgehenden Elemente ist die höchstmögliche Oxidationszahl jeweils gleich der Gruppennummer, und diese ist gleich der Gesamtzahl der *ns*- und $(n-1)d$-Elektronen. Die höchstmöglichen Oxidationszahlen werden vor allem in Verbindungen mit Fluor und Sauerstoff erreicht.

Nach Mangan, Ruthenium bzw. Osmium verringert sich die Anzahl der möglichen Oxidationszahlen in der jeweiligen Periode, und die höchste Oxidationszahl ist jeweils nur schwierig zu erreichen und ziemlich instabil. Bei den Elementen mit abgeschlossener *d*-Unterschale (1. und 2. Nebengruppe, vgl. Tab. 29.11) sind nur noch niedrige Oxidationszahlen stabil, nur *s*-Elektronen werden bei der Oxidation des Elements abgegeben. Bei Kupfer, Silber und Gold ist die Oxidationszahl +I von Bedeutung, bei Kupfer auch +II. Zink, Cadmium und Quecksilber treten in der Oxidationszahl +II auf, beim Quecksilber ist außerdem die Oxidationszahl +I zu nennen, und zwar beim Hg_2^{2+}-Ion. Dieses ist eine Besonderheit; die beiden Quecksilber-Atome sind über eine kovalente Bindung miteinander verknüpft.

Innerhalb einer Gruppe nimmt die Bedeutung der höheren Oxidationszahlen mit steigender Ordnungszahl zu. Dies lässt sich mit der Zunahme der Atomgröße erklären, welche die *d*-Elektronen leichter zur Verbindungsbildung verfügbar macht. So ist zum Beispiel die Oxidationszahl +II für manche Elemente der 4. Periode charakteristisch, während bei den schwereren Elementen die Oxidationszahl +II weniger stabil ist. Beim Eisen sind zum Beispiel die Oxidationszahlen +II und +III am wichtigsten, beim Osmium sind es die Oxidationszahlen +IV, +VI und +VIII.

Seine höchste Oxidationszahl erreicht das Mangan im Permanganat-Ion (MnO_4^-). Dieses ist ein starkes Oxidationsmittel. Mangan ist das leichteste Element seiner Gruppe. Die entsprechende Verbindung des schwersten Elements der Gruppe, das Perrhenat-Ion (ReO_4^-) ist ein deutlich schwächeres Oxidationsmittel. Ähnliches gilt in der 6. Nebengruppe: das Chromat-Ion (CrO_4^{2-}) wirkt stark oxidierend, während Molybdat- und Wolframat-Ionen (MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}) keine besonderen Oxidationsmittel sind.

Mit der Zunahme der Oxidationszahl eines Elements werden seine Oxide stärker sauer. So zeigt Chrom(II)-oxid (CrO) nur basische Eigenschaften und löst sich in Säuren unter Bildung von Cr^{2+}-Ionen; Cr_2O_3 ist amphoter und bildet in saurer Lösung Cr^{3+}-Ionen und in basischer Lösung Hydroxidochromit-Ionen $[Cr(OH)_4]^-$; Chrom(VI)-oxid ist ein saures Oxid, das mit Basen Chromate (CrO_4^{2-}) und Dichromate ($Cr_2O_7^{2-}$) bildet.

Die **Atom- und Ionenradien** der Nebengruppenelemente sind im Allgemeinen kleiner als diejenigen der Hauptgruppenelemente der gleichen Periode. Da bei

Tab. 29.12 Oxidationszahlen in Verbindungen von Übergangsmetallen (seltenere oder instabile Oxidationszahlen stehen in Klammern).

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
		(–3)							
			(–2)	(–2)	(–2)				
		(–1)	(–1)	(–1)	(–1)	(–1)	(–1)		
		(0)	0	0	0	0	0		
		(+1)	(+1)	(+1)	(+1)	(+1)	(+1)	+1	
	(+2)	(+2)	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2
+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	(+3)	(+3)	
	+4	+4	(+4)	+4	(+4)	(+4)	(+4)		
		+5	(+5)	(+5)	(+5)				
			+6	(+6)	(+6)				
				+7					
Y	**Zr**	**Nb**	**Mo**	**Tc**	**Ru**	**Rh**	**Pd**	**Ag**	**Cd**
				(–3)					
			(–2)		(–2)				
		(–1)	(–1)	(–1)		(–1)			
			0	0	(0)	(0)	(0)		
	(+1)	(+1)	(+1)	(+1)	(+1)	(+1)		+1	(+1)
	(+2)	(+2)	(+2)	(+2)	+2	(+2)	+2	(+2)	+2
+3	(+3)	(+3)	+3	(+3)	+3	+3	(+3)	(+3)	
	+4	(+4)	+4	+4	+4	+4	+4		
		+5	+5	+5	(+5)	(+5)			
			+6	(+6)	(+6)	(+6)			
				+7	(+7)				
					(+8)				
La	**Hf**	**Ta**	**W**	**Re**	**Os**	**Ir**	**Pt**	**Au**	**Hg**
				(–3)					
			(–2)		(–2)				
		(–1)	(–1)	(–1)		(–1)			
			0	0	(0)	(0)	(0)		
	(+1)	(+1)		(+1)	(+1)	(+1)		+1	+1
		(+2)	(+2)	(+2)	(+2)	(+2)	+2		+2
+3	(+3)	(+3)	(+3)	+3	(+3)	+3		+3	
	+4	(+4)	+4	+4	+4	+4	+4		
		+5	+5	+5	(+5)	(+5)	(+5)	(+5)	
			+6	(+6)	+6	(+6)	(+6)		
				+7					
					+8				

den Atomen von Nebengruppenelementen von Element zu Element ein Elektron in eine innere *d*-Unterschale hinzukommt, wirkt sich die Zunahme der Kernladung stärker aus als in einer äußeren Schale. Weil Ionen von Nebengruppenelementen relativ klein sind, haben sie vergleichsweise große Ladungsdichten. Geringe Größe und die Verfügbarkeit von *d*-Orbitalen für Bindungszwecke erklären die ausgeprägte Tendenz der Übergangsmetalle, stabile Komplexe zu bilden (Kapitel 30, S. 476).

Unter den Übergangsmetallen findet man Ähnlichkeiten sowohl innerhalb der Gruppen als auch innerhalb der Perioden. Ionen mit der gleichen Ladung haben in einer Periode ähnliche Größe (Tab. 29.13) und verhalten sich ähnlich; zum Beispiel bilden alle Elemente von Chrom bis Zink Verbindungen MO, MS und MCl_2, von denen die Oxide und Sulfide alle in Wasser schwerlöslich sind, während die Chloride gut löslich sind. Besonders ausgeprägt sind die Ähnlichkeiten zwischen den im Periodensystem benachbarten Elementen Fe/Co/Ni, Ru/Rh/Pd sowie Os/Ir/Pt. Deshalb werden diese Elemente in der alten Zählweise zu einer Gruppe, der 8. Nebengruppe, zusammengefasst.

In der 6. Periode stehen am Anfang der Reihe der Übergangsmetalle die Lanthanoide, auch seltene Erden genannt. Bei den Atomen der Lanthanoide kommt von Element zu Element ein Elektron in die 4*f*-Unterschale hinzu, ohne nennenswerte Beeinflussung der Unterschalen 5*s*, 5*p*, 5*d* und 6*s*. Gleichzeitig erhöht sich die Kernladung von Element zu Element. Sie hat eine Abnahme der Atom- und Ionenradien in der Reihe der Lanthanoiden zur Folge, die unter dem Namen **Lanthanoiden-Kontraktion** bekannt ist (Tab. 29.16, S. 473).

Die Lanthanoiden-Kontraktion wirkt sich sehr deutlich auf die Eigenschaften der Elemente aus, die den Lanthanoiden in der sechsten Periode folgen. Als Folge der Lanthanoiden-Kontraktion haben ihre Atome annähernd die gleiche Größe wie die entsprechenden Elemente in der 5. Periode (vgl. Abb. 29.13 und Tab. 29.13). Anders als sonst in den Gruppen des Periodensystems, nimmt die Atomgröße hier nicht mit der Ordnungszahl zu. In jeder Gruppe zeigt sich deshalb jeweils eine große Ähnlichkeit in den Eigenschaften des Elements der 5. und der 6. Periode, während die Eigenschaften des Elements der 4. Periode davon abweichen.

Obwohl zwischen Zirconium (Z = 40) und Hafnium (Z = 72) 32 Elemente stehen, sind diese beiden Elemente einander außerordentlich ähnlich. Hafnium kommt in der Natur immer als Begleiter des Zirconiums vor, von dem es sich so wenig unterscheidet, dass es erst im Jahre 1923 entdeckt wurde. Auch bei den im Periodensystem folgenden Elementpaaren Niob/Tantal und Molybdän/Wolfram sind die Eigenschaften sehr ähnlich.

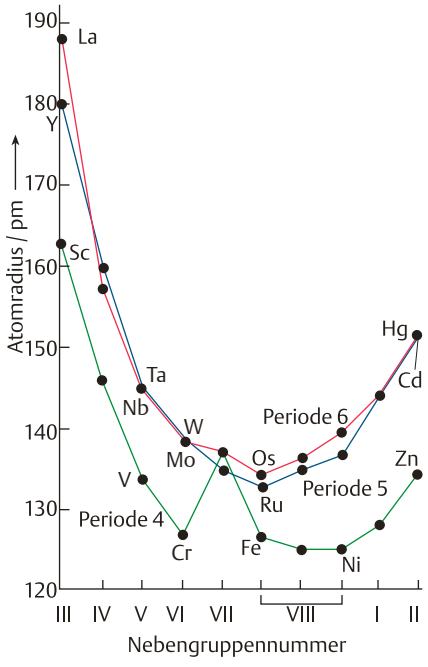


Abb. 29.13 Atomradien der Nebengruppenelemente im metallischen Zustand.

Tab. 29.13 Atom- und Ionenradien der Übergangsmetalle /pm.

		Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Ionenradius	M^{2+}	–	86	79	80	83	78	75	69	73	74
	M^{3+}	75	67	64	62	65	65	61	60	–	–
Atomradius		162	146	134	128	137	126	125	125	128	134
		Y	**Zr**	**Nb**	**Mo**	**Tc**	**Ru**	**Rh**	**Pd**	**Ag**	**Cd**
Atomradius		180	160	146	139	135	134	134	137	144	151
		La	**Hf**	**Ta**	**W**	**Re**	**Os**	**Ir**	**Pt**	**Au**	**Hg**
Atomradius		187	158	146	139	137	135	136	139	144	151

Die Atomradien gelten für die Metalle im festen Zustand
Die Ionenradien gelten für high-spin-Komplexe (S. 490)

Reaktivität. In Tab. 29.14 sind einige Normalpotenziale für die Übergangsmetalle aufgeführt. Für die schwereren Elemente sind die Werte nicht besonders wichtig, da sie sich auf die seltener auftretenden niedrigen Oxidationszahlen beziehen. Sie dienen uns aber dazu, gewisse Tendenzen zu erkennen.

Viele der Metalle reagieren mit verdünnten Säuren sowie mit Wasserdampf unter Freisetzung von Wasserstoff. Einige der Metalle sind jedoch schlechte Reduktionsmittel, nämlich Quecksilber, die Elemente der 1. Nebengruppe (die „Münzmetalle“ Kupfer, Silber und Gold) und die sechs Elemente der 8. Nebengruppe in der 5. und 6. Periode (die „Platinmetalle“ Ruthenium, Rhodium, Palladium sowie Osmium, Iridium, Platin). Die Bezeichnung Edelmetalle wird auf die Elemente Silber, Gold und die Platinmetalle bezogen.

Die Elemente geringer Reaktivität häufen sich gegen Ende der Übergangsmetall-Reihen, vor allem in der 5. und 6. Periode. Allgemein nimmt die reduzierende Wirkung der Metalle entlang der Perioden und innerhalb der Gruppen zu den schweren Elementen hin ab; die Tendenz innerhalb der Übergangsmetalle ist genau umgekehrt wie bei der 1. und 2. Hauptgruppe. Mit zunehmender Kernladung und abnehmender Atomgröße innerhalb einer Periode werden die Elektronen fester an die Atome gebunden. Anders als bei den Hauptgruppenelementen ist innerhalb einer Gruppe die Zunahme der Kernladung nicht generell mit einer Zunahme der Atomgröße verknüpft. Bei den Elementen, die in der 6. Periode den Lanthanoiden folgen, sind die Atome ungewöhnlich klein und die Elektronen besonders fest gebunden.

Obwohl die Normalpotenziale anzeigen, ob eine Reaktion aus thermodynamischen Gründen ablaufen sollte, sind die Reaktionsgeschwindigkeiten für manche Reaktionen extrem klein. So ist Chrom zum Beispiel ein mäßig starkes Reduktionsmittel, das mit Säuren wie Salzsäure unter Wasserstoff-Entwicklung reagiert. Chrom reagiert jedoch nicht mit dem stärkeren Oxidationsmittel Salpetersäure. Man spricht von einer „Passivierung“ des Metalls. Die Erscheinung der Passivierung, die bei vielen Übergangsmetallen zu beobachten ist, wird noch nicht vollständig verstanden. Vielfach wird eine dünne, undurchlässige und fest haftende Oxidschicht auf der Oberfläche am Schutz des Metalls beteiligt sein.

Die Produkte einiger Reaktionen der Übergangsmetalle der 4. Periode, welche die häufigsten dieser Elemente sind, sind in Tab. 29.15 aufgeführt.

Tab. 29.14 Einige Normalpotenziale für die Übergangsmetalle /Volt.

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
$M^+\|M$	–	–	–	–	–	–	–	–	+0,52	–
$M^{2+}\|M$	–	–1,63	–1,18	–0,91	–1,18	–0,44	–0,28	–0,24	+0,34	–0,76
$M^{3+}\|M$	–2,08	–1,37	–0,88	–0,74	–0,28	–0,04	+0,45	–	–	–
	Y	**Zr**	**Nb**	**Mo**	**Tc**	**Ru**	**Rh**	**Pd**	**Ag**	**Cd**
$M^+\|M$	–	–	–	–	–	–	+0,60	–	+0,80	–
$M^{2+}\|M$	–	–	–	–	+0,40	+0,45	+0,6	+0,95	–	–0,40
$M^{3+}\|M$	–2,37	–	–1,10	–0,20	–	+0,39	+0,76	–	–	–
	La	**Hf**	**Ta**	**W**	**Re**	**Os**	**Ir**	**Pt**	**Au**	**Hg**
$M^+\|M$	–	–	–	–	–	–	–	–	+1,69	+0,80
$M^{2+}\|M$	–	–	–	–	–	+0,85	–	+1,18	–	+0,85
$M^{3+}\|M$	–2,38	–	–	–0,11	+0,30	–	+1,15	–	+1,50	–

Tab. 29.15 Produkte einiger Reaktionen der Übergangsmetalle der 4. Periode. X = Halogen.

	Sc	Ti	V	Cr	Mn
O_2	Sc_2O_3	TiO_2	V_2O_5, VO_2	Cr_2O_3	Mn_3O_4
X_2	ScX_3	TiX_4	VF_5, VCl_4, VBr_3, VI_3	CrX_3 bzw. CrI_2	MnX_2
S	Sc_2S_3	TiS_2	V_2S_5, VS_2	CrS	MnS
N_2	ScN	TiN	VN	CrN	Mn_3N_2
HCl(aq)	$Sc^{3+} + H_2$	$Ti^{3+} + H_2$	–	$Cr^{2+} + H_2$	$Mn^{2+} + H_2$
H_2O	$Sc(OH)_3 + H_2$	$TiO_2 + H_2$[a]	–	$Cr_2O_3 + H_2$[a]	$Mn(OH)_2 + H_2$
NaOH(aq)	–	–	–	$[Cr(OH)_6]^{3-} + H_2$	–
	Fe	**Co**	**Ni**	**Cu**	**Zn**
O_2	Fe_3O_4, Fe_2O_3	Co_3O_4	NiO	Cu_2O, CuO	ZnO
X_2	FeX_3 bzw. FeI_2	CoX_2	NiX_2	CuX_2 bzw. CuI	ZnX_2
S	FeS	CoS	NiS	Cu_2S	ZnS
N_2	–	–	–	–	–
HCl(aq)	$Fe^{2+} + H_2$	$Co^{2+} + H_2$	$Ni^{2+} + H_2$	–	$Zn^{2+} + H_2$
H_2O	$Fe_3O_4 + H_2$[a]	$CoO + H_2$[a]	$NiO + H_2$[a]	–	$ZnO + H_2$[a]
NaOH(aq)	–	–	–	–	$[Zn(OH)_4]^{2-} + H_2$

[a] Reaktion mit Wasserdampf

29.11 Die Lanthanoide

Die Elektronenkonfigurationen für die Lanthanoide sind in Tab. 29.16 aufgeführt. Das bei jedem Element neu hinzukommende Elektron besetzt ein 4*f*-Orbital, somit in der dritten Schale von außen. Hiermit hängen einige der Besonderheiten in der Chemie dieser Elemente zusammen. An den Zahlen für die Atom- und Ionenradien in Tab. 29.16 kann man die Lanthanoiden-Kontraktion verfolgen.

Herausragendes Merkmal in der Chemie der Lanthanoide ist ihre Ähnlichkeit untereinander. Die 4*f*-Orbitale liegen tief im Innern der Atome und nehmen wenig Einfluss auf die chemischen Eigenschaften, im Gegensatz zu den *d*-Orbitalen bei anderen Nebengruppenelementen. Charakteristisch für die Lanthanoide ist die Oxidationszahl +III. Bei einigen der Elemente treten jedoch auch andere Oxidationszahlen auf (Tab. 29.16). Die Bildung von M^{3+}-Ionen erfolgt durch Abgabe der beiden 6*s*-Elektronen und eines 4*f*- bzw. (wenn vorhanden) eines 5*d*-Elektrons. Die Konfigurationen f^0, f^7 (halbbesetzte Unterschale) und f^{14} (vollbesetzte Unterschale) haben bevorzugte Stabilitäten. So sind die Ionen

$La^{3+}(f^0)$ $Gd^{3+}(f^7)$ $Lu^{3+}(f^{14})$

die einzigen Ionen dieser drei Elemente. Die stabilsten Ionen mit einer anderen Oxidationszahl als +III sind

$Eu^{2+}(f^7)$ $Yb^{2+}(f^{14})$ $Ce^{4+}(f^0)$ $Tb^{4+}(f^7)$

Das Ce^{4+}-Ion ist ein gutes Oxidationsmittel, das Eu^{2+}-Ion ein Reduktionsmittel.

Wegen ihrer chemischen Ähnlichkeit kommen die Elemente gemeinsam in der Natur vor. Sie sind keineswegs so selten wie der Name „seltene Erden" vermuten lässt; den größten Anteil hat das Cer, welches häufiger als Arsen oder

Blei vorkommt. Promethium ist ein radioaktives Element (das längstlebige Isotop hat eine Halbwertszeit von 17,7 Jahren), das in der Natur nur in geringsten Spuren vorkommt. Die Trennung der Elemente ist ungewöhnlich schwierig. Sie wird in Anwesenheit von Komplexbildnern mit Hilfe von Ionenaustauschern durchgeführt. Während die Lösung der Lanthanoid-Ionen durch eine mit dem Ionenaustauscher gefüllte Säule fließt, stellen sich Gleichgewichte zwischen Lösung und Ionenaustauscher ein, die dafür sorgen, dass die einzelnen Ionen unterschiedlich schnell hindurchfließen.

Die Lanthanoide sind silberweiße, **reaktionsfähige Metalle**. Sie haben alle fast das gleiche Normalpotenzial (Tab. 29.16), dessen Wert sie als unedle Metalle ausweist. Einige Reaktionen sind in Tab. 29.17 angegeben. Die in Wasser schwerlöslichen *Oxide* M_2O_3 und *Hydroxide* $M(OH)_3$ lösen sich in Säuren, jedoch nicht in Basen und sind somit nicht amphoter. In Wasser schwerlöslich sind auch die *Fluoride, Oxalate, Carbonate* und *Phosphate*. Unter Druck reagieren die Metalle und einige ihrer Legierungen mit Wasserstoff, wobei sich nichtstöchiometrisch zusammengesetzte *Hydride* bilden. Soweit ihre Elektronenkonfigurationen von f^0, f^7 oder f^{14} abweichen, sind die Ionen farbig (Tab. 29.16; Verwendung zum Färben von Gläsern, vor allem mit Praseodym(III)- und Neodym(III)-oxid).

Im mittleren Bereich der Gruppe der Lanthanoide verfügen die Atome über besonders viele ungepaarte Elektronen, weshalb einige von ihnen oder ihrer Verbindungen als magnetische Werkstoffe interessant sind. Aus den Legierungen $SmCo_5$ und $Nd_2Fe_{14}B$ werden die stärksten Permanentmagnete hergestellt; sie finden Anwendung in elektrischen Generatoren und Motoren. Bestimmte Feststoffe erlangen besondere optische Eigenschaften, wenn sie mit einer geringen Menge von Lanthanoid-Ionen dotiert werden. Besonders leistungsfähige Laser bestehen zum Beispiel aus Yttriumaluminiumgranat, genannt YAG, $Y_3Al_5O_{12}$:Nd. Die Schreibweise :Nd bedeutet, mit Neodym dotiert. Laser aus YAG:Er werden in der Medizin eingesetzt. Lichtsignale in Glasfasern, die mit Erbium dotiert

Tab. 29.16 Einige Eigenschaften der Lanthanoide.

	Z	Elektronenkonfiguration der Unterschale	Oxidationszahlen	Farbe M^{3+}	Atomradius[a] /pm	Ionenradius M^{3+} /pm	E^0 (3 e^- + M^{3+} → M) /Volt
La	57	$5d^16s^2$	+3	farblos	187	103	–2,38
Ce	58	$4f^26s^2$	+3, +4	farblos	182	101	–2,34
Pr	59	$4f^36s^2$	+3, +4	gelbgrün	182	99	–2,35
Nd	60	$4f^46s^2$	+2, +3, +4	violett	181	98	–2,32
Pm	61	$4f^56s^2$	+3	rosa	181	97	–2,30
Sm	62	$4f^66s^2$	+2, +3	gelb	180	96	–2,30
Eu	63	$4f^76s^2$	+2, +3	fast farblos	204	95	–1,99
Gd	64	$4f^75d^16s^2$	+3	farblos	179	94	–2,28
Tb	65	$4f^96s^2$	+3, +4	fast farblos	178	92	–2,28
Dy	66	$4f^{10}6s^2$	+3, +4	gelbgrün	177	91	–2,30
Ho	67	$4f^{11}6s^2$	+3	gelb	176	90	–2,33
Er	68	$4f^{12}6s^2$	+3	rosa	175	89	–2,33
Tm	69	$4f^{13}6s^2$	+2, +3	grün	174	88	–2,32
Yb	70	$4f^{14}6s^2$	+2, +3	farblos	193	87	–2,37
Lu	71	$4f^{14}5d^16s^2$	+3	farblos	174	86	–2,28

[a] Im Metall

Tab. 29.17 Einige Reaktionen der Lanthanoide.

Reaktion	Bemerkungen
$2\,M + 3\,X_2 \rightarrow 2\,MX_3$	X = F, Cl, Br, I; Ce reagiert mit F_2 zu CeF_4
$4\,M + 3\,O_2 \rightarrow 2\,M_2O_3$	Ce reagiert zu CeO_2
$2\,M + 3\,S \rightarrow M_2S_3$	nicht mit Eu; entsprechende Reaktionen mit Se
$2\,M + N_2 \rightarrow 2\,MN$	hohe Temperaturen; ähnliche Reaktionen mit P_4, As, Sb und Bi
$2\,M + 6\,H^+ \rightarrow 2\,M^{3+} + 3\,H_2$	
$2\,M + 6\,H_2O \rightarrow 2\,M(OH)_3 + 3\,H_2$	langsam mit kaltem Wasser

M = beliebiges Lanthanoid

sind, können optisch verstärkt werden und müssen nicht zuvor in elektrische Signale umgewandelt werden. Y_2O_2S:Eu, ist der rote, Y_2O_3:Tb der blaue und grüne Leuchtstoff in Kathodenstrahlröhren. Das blaue Licht von Leuchtdioden aus $Ga_xIn_{1-x}N$ kann mit Stoffen wie $Sr_2Si_2O_2N_2$:Eu in weißes Licht konvertiert werden.

Übungsaufgaben

(Lösungen s. S. 655)

Metallurgie

29.1 Geben Sie Mineralien an (Formel), in denen folgende Metalle vorkommen: Al, Sn, Ti, Na, Zn, Pb, Ca, Cu, Ag.

29.2 Warum ist es nicht überraschend, dass folgende Metalle in folgender Art in der Natur zu finden sind?
a. gediegenes Gold
b. Barium als Sulfat
c. Na im Meerwasser
d. Nickel als Sulfid

29.3 Welche Erztypen werden geröstet? Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für je ein Beispiel.

29.4 Warum können bestimmte Metalle nicht durch Reduktion mit Kohlenstoff gewonnen werden? Welche Reduktionsmittel kommen in Betracht?

29.5 Definieren Sie die Begriffe:
a. Erz
b. Gangart
c. Alaun
d. Amalgam
e. Schlacke

29.6 Geben Sie mit chemischen Gleichungen an, wie Magnesium aus Meerwasser gewonnen wird.

29.7 Formulieren Sie Gleichungen für die Thermit-Reduktion von:
a. UO_3
b. V_2O_5
c. WO_3
d. Fe_2O_3

29.8 Welche Metalle werden durch Schmelzflusselektrolyse von Salzen gewonnen? Welche werden durch Elektrolyse aus wässriger Lösung gewonnen?

29.9 Vergleichen Sie die metallurgischen Prozesse zur Gewinnung von Kupfer aus:
a. $CuCO_3$-Erzen
b. $CuFeS_2$-Erzen

29.10 Was ist Anodenschlamm? Warum bildet er sich?

29.11 Wie kann man Silber aus einem Erz erhalten, das nur einen geringen Silber-Gehalt hat?

29.12 In einer Halogenglühlampe wird ein Wolframdraht auf ca. 3000 °C erhitzt. Der Draht befindet sich in der Mitte eines Rohres aus Quarzglas, das eine Temperatur von ca. 500 °C hat. Der Zusatz einer kleinen Menge Iod sowie einer kleinen Menge Sauerstoff sorgt über eine chemische Transportreaktion dafür, dass Metall, welches vom Draht verdampft und sich an der Glaswand niederschlägt, als WO_2I_2 wieder zum Draht zurücktransportiert wird. Erklären Sie die Vorgänge und geben Sie die Reaktionsgleichung an.

Hauptgruppenmetalle

29.13 Formulieren Sie die Gleichungen für die Reaktionen von Natrium mit:
a. H_2
b. O_2
c. S
d. H_2O
e. NH_3

29.14 Nach den Ionisierungsenergien ist Cäsium das reaktivste Element der ersten Hauptgruppe. Nach den Normalpotenzialen ist Lithium das reaktivste Element der ersten Hauptgruppe. Wie ist der Unterschied zu erklären?

29.15 Warum weichen die chemischen Eigenschaften von Lithium und seinen Verbindungen von denen der übrigen Alkalimetalle ab?

29.16 Formulieren Sie Gleichungen für die Reaktionen von Calcium mit:

a. H_2
b. N_2
c. O_2
d. C
e. H_2O

29.17 Formulieren Sie Gleichungen für die Reaktionen von Aluminium mit:

a. Cl_2
b. HCl(g)
c. O_2
d. OH^-(aq)
e. H^+(aq)

29.18 Nach seinem Normalpotenzial zu urteilen, sollte Aluminium mit Wasser reagieren. Warum tritt die Reaktion nicht ein? Kann man Natronlauge in einem Aluminiumgefäß aufbewahren?

29.19 Warum kann man Aluminiumsulfid (Al_2S_3) nicht aus wässrigen Al^{3+}-Lösungen ausfällen?

29.20 Formulieren Sie Gleichungen für die Reaktionen von Zinn mit:

a. Cl_2
b. O_2
c. S
d. H^+(aq)
e. OH^-(aq)
f. HNO_3

29.21 Vervollständigen Sie die Gleichungen:

a. $PbO_2(s) \rightarrow$ (schwaches Erwärmen)
b. $PbO_2(s) \rightarrow$ (starkes Erhitzen)
c. $PbO(s) + H_2O + OH^-(aq) \rightarrow$
d. $SnS(s) + S^{2-}(aq) \rightarrow$
e. $SnS_2(s) + S^{2-}(aq) \rightarrow$
f. $PbCl_2(s) + Cl^-(aq) \rightarrow$
g. $SnF_4(s) + F^-(aq) \rightarrow$

Übergangsmetalle

29.22 Formulieren Sie Gleichungen und vergleichen Sie die Reaktionen von Chrom, Eisen und Zink mit:

a. Cl_2
b. O_2
c. S
d. H_2O
e. H^+(aq)
f. OH^-(aq)

29.23 Formulieren Sie Gleichungen für die Reaktionen von CrO, Cr_2O_3 und CrO_3 mit H^+(aq) und mit OH^-(aq).

29.24 Aus welchen Gründen sind die Edelmetalle wenig reaktionsfähig?

29.25 Warum sind die Lanthanoide einander so ähnlich?

29.26 Warum sind Metalle wie Eisen, Cobalt, Samarium, Europium oder Verbindungen von ihnen für magnetische Werkstoffe interessant?

30 Komplex-Verbindungen

Übersicht

30.1 Struktur von Komplex-Verbindungen · *477*

30.2 Stabilität von Komplexen · *481*

30.3 Nomenklatur von Komplexen · *482*

30.4 Isomerie · *482*

30.5 Die Bindungsverhältnisse in Komplexen · *484*

Übungsaufgaben · *492*

Schlüsselworte (s. Glossar)

Zentralatom
Ligand
Koordinationspolyeder
Koordinationszahl

Mehrzähniger Ligand
Chelat-Komplex
Ammin-Ligand
Porphyrin
Kronenether
Kryptand

Inerter Komplex
Labiler Komplex

Isomere
Konstitutionsisomere
Ionisationsisomere
Hydratisomere
Koordinationsisomere
Bindungsisomere
Stereoisomere (Konfigurationsisomere)
Diastereo(iso)mere
cis-trans-Isomere

Enantiomere
Chirales Molekül oder Ion
Racemform (Racemat)

Kristallfeld-Theorie
t_{2g}-Orbitale
e_g-Orbitale
Ligandenfeld-Theorie
Molekülorbital-Theorie

High-Spin-Komplex
Low-Spin-Komplex
Spinpaarungsenergie
Spektrochemische Serie

pπ-dπ-Bindung
π-Komplex

Zusammenfassung

Ein *Komplex-Molekül* ist aus einem Zentralatom und mehreren *Liganden* aufgebaut. Liganden können Moleküle oder Ionen sein, die im freien Zustand über wenigstens ein Elektronenpaar verfügen, das dem Zentralatom unter Bildung einer kovalenten Bindung zur Verfügung gestellt werden kann. Die *Koordinationszahl* des Zentralatoms ist die Zahl der direkt daran gebundenen Atome. Komplexe mit Koordinationszahlen von 2 bis 12 sind bekannt; am häufigsten kommen die Koordinationszahlen 2, 4 und 6 vor. Das *Koordinationspolyeder* entsteht, wenn man sich die an das Zentralatom gebundenen Atome durch Linien verbunden denkt. In der Regel ist das Koordinationspolyeder ein *Oktaeder* bei Koordinationszahl 6 und ein *Tetraeder* oder ein *Quadrat* bei Koordinationszahl 4; Komplexe mit Koordinationszahl 2 sind *linear*. *Chelat-Komplexe* werden mit Liganden gebildet, die mehr als eine Koordinationsstelle am Zentralatom einnehmen können.

Labile Komplexe erfahren schnelle Austauschreaktionen der Liganden. *Inerte* Komplexe tauschen Liganden nicht oder nur langsam aus. Durch Komplex-Bildung kann eine bestimmte Oxidationszahl des Zentralatoms stabilisiert werden.

Isomere sind Verbindungen mit der gleichen Summenformel, aber mit unterschiedlicher Anordnung der Atome; sie unterscheiden sich in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften. Bei *Konstitutionsisomeren* sind die Atome unterschiedlich miteinander verknüpft; sie können *Ionisations-*, *Hydrat-*, *Koordinations-* und *Bindungsisomere* sein. Bei *Stereoisomeren* haben alle Atome die gleichen Bindungspartner, aber in unterschiedlicher räumlicher Anordnung; sie können *Diastereoisomere*, z. B. *cis-trans*-Isomere, oder *Enantiomere* sein.

Die modernen Theorien zur Bindung in Komplexen leiten sich von der *Kristallfeld-Theorie* ab. Diese nimmt elektrostatische Anziehungskräfte zwischen dem zentralen Metall-Ion und den negativen Ladungen der Elektronenpaare der Liganden an. Das von den Liganden erzeugte elektrische Feld verursacht Aufspaltungen der Energieniveaus der *d*-Orbitale des Metall-Ions.

Nach der *Molekülorbital-Theorie* werden bindende, nichtbindende und antibindende Molekülorbitale angenommen. Bezüglich der Verteilung der *d*-Elektronen des Zentralatoms kommen beide Theorien zur gleichen Aussage.

In oktaedrischen Komplexen haben zwei *d*-Orbitale höhere Energie als die anderen drei. Diese Aufspaltung der Orbitalenergien ermöglicht das Auftreten von *High-Spin-* und *Low-Spin-Komplexen*, die sich in der Anzahl der ungepaarten Elektronen unterscheiden. In High-Spin-Komplexen ist die Aufspaltung gering, so dass weniger Energie aufzubringen ist, um *d*-Elektronen in energetisch höhere Orbitale zu bringen, als um Elektronen in energetisch niedrigeren Orbitalen zu paaren. Bei Low-Spin-Komplexen, bei denen die Aufspaltung groß ist, ist es umgekehrt. Liganden können in Abhängigkeit des Energiebetrags der *d*-Orbital-Aufspaltung, die sie verursachen, in eine *spektrochemische Serie* eingeordnet werden.

Zwischen Zentralatom und Ligand können Mehrfachbindungen durch *pπ-dπ*-Wechselwirkung auftreten. In π-Komplexen sind die Liganden nur über ihre π-Elektronen an das Zentralatom gebunden.

Bis zum Ende des 19. Jahrhunderts hatten Chemiker Schwierigkeiten zu verstehen, wie „Verbindungen höherer Ordnung“ aufgebaut sein können. Die Bildung einer stabilen, kristallinen Verbindung wie $CoCl_3 \cdot 6\,NH_3$ erschien verwirrend, insbesondere da das einfache Cobalt(III)-chlorid ($CoCl_3$) instabil und NH_3 ein flüchtiges Gas ist. 1893 schlug Alfred Werner eine Theorie vor, um die Verhältnisse bei Verbindungen dieser Art zu erfassen. Werner schrieb für die Cobalt-Verbindung die Formel $[Co(NH_3)_6]Cl_3$. Er nahm an, dass sechs Ammoniak-Moleküle symmetrisch um das zentrale Cobalt-Atom „koordiniert“ sind und durch „Nebenvalenzen“ des Cobalt-Atoms festgehalten werden, während die

Bindungen zu den Chlor-Atomen über „Hauptvalenzen“ erfolgen. Werner verbrachte über zwanzig Jahre mit der Herstellung und Untersuchung von Koordinationsverbindungen, um seine Theorie auszubauen und zu untermauern. Moderne Anschauungen haben Werners Theorie erweitert, aber im Wesentlichen nicht verändert.

Aus der Untersuchung von Komplexverbindungen sind viele praktische Anwendungen erwachsen. Dazu gehören Fortschritte auf Gebieten wie der Metallurgie, analytischen Chemie, Biochemie, Wasseraufbereitung, Färbung von Textilien, Elektrochemie und Baktereologie. Außerdem wurde unser Verständnis über die chemische Bindung, bestimmte physikalische Eigenschaften (z. B. Farbigkeit und magnetisches Verhalten von Verbindungen), Mineralien und Stoffwechselvorgänge im Organismus erweitert.

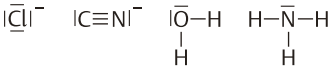
Chimia 1983; 37: 206

Alfred Werner
* 1866 Mülhausen/Elsass
† 1919 Zürich

30.1 Struktur von Komplex-Verbindungen

Ein Komplex-Ion oder Komplex-Molekül, häufig einfach Komplex genannt, besteht aus einem Metall-Ion oder -Atom als **Zentralatom**, an welches mehrere Moleküle oder Ionen, die **Liganden**, angelagert sind. Ein Ligand verfügt über wenigstens ein Elektronenpaar, das er dem Zentralatom zur Verfügung stellen kann. Meistens handelt es sich um nichtbindende („einsame“ oder „freie“) Elektronenpaare. Wenn sich ein Ligand mit dem Zentralatom verbindet, stellt er ein oder mehrere dieser Elektronenpaare zur Knüpfung der Bindung zur Verfügung. Ein Ligand wirkt somit als Lewis-Base und das Zentralatom als Lewis-Säure. Die Art der Bindung zwischen Zentralatom und Ligand kann allerdings unterschiedlich sein und zwischen überwiegend kovalent bis überwiegend ionisch liegen (Abschnitt 30.5, S. 484).

Beispiele für Liganden:



Die gebundenen („koordinierten“) Liganden bilden die *erste Koordinationssphäre* um das Zentralatom. In Formeln wird das Zentralatom zusammen mit der ersten Koordinationssphäre in eckige Klammern geschrieben, zum Beispiel:

$K_3[Fe(CN)_6]$ oder $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$

Die Liganden sind in einer geometrisch regelmäßigen Art um das Zentralatom angeordnet (Abb. 30.1). Die Anzahl der *direkt* an das Zentralatom gebundenen Atome ist die **Koordinationszahl** des Zentraltoms. Das **Koordinationspolyeder** ist der Raumkörper, der entsteht, wenn man sich die Mittelpunkte der direkt an das Zentralatom gebundenen Atome durch Linien miteinander verbunden denkt.

Die Ladung eines Komplexes ergibt sich aus der Summe der Ladungen des Zentralatoms und der einzelnen Liganden. In den Platin(IV)-Komplexen

$[Pt(NH_3)_5Cl]^{3+}$ $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ $[PtCl_6]^{2-}$

denkt man sich den Aufbau aus einem Pt^{4+}-Ion, Cl^--Ionen und ungeladenen NH_3-Molekülen.

In Tab. 30.1 ist eine Reihe von Platin(IV)-Komplexen aufgeführt. An erster Stelle steht das Chlorid des $[Pt(NH_3)_6]^{4+}$-Ions, gefolgt von Komplexen, in denen ein Ammoniak-Molekül nach dem anderen in der Koordinationssphäre durch ein Chlorid-Ion ersetzt ist. Die koordinierten Ammoniak-Moleküle und Chlorid-Ionen sind fest an das Platin-Atom gebunden und werden in wässriger Lösung nicht abgespalten. Die übrigen Chlorid-Ionen, die nicht an das Platin-Atom koordiniert sind, gehen als Cl^--Ionen in Lösung. Wässrige Lösungen der drei in der Tabelle zuletzt aufgeführten Verbindungen ergeben bei Zusatz von Silbernitrat keine Fällung von Silberchlorid, während bei den übrigen Silberchlorid in Mengen proportional zu $\frac{4}{4}$, $\frac{3}{4}$, $\frac{2}{4}$ und $\frac{1}{4}$ des gesamten Chlor-Gehalts ausfällt. Aus der elektrischen Leitfähigkeit der Lösungen ergibt sich die Anzahl der pro Formeleinheit gelösten Ionen in Übereinstimmung mit den in Tab. 30.1 angegebenen Zahlen.

Tab. 30.1 Einige Platin(IV)-Komplexverbindungen.

	Leitfähigkeit* der Lösung in S · cm²/mol bei c = 0,001 mol/L	Zahl der Ionen pro Formeleinheit	Zahl der freien Cl^--Ionen pro Formeleinheit
$[Pt(NH_3)_6]Cl_4$	523	5	4
$[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$	404	4	3
$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$	228	3	2
$[Pt(NH_3)_3Cl_3]Cl$	97	2	1
$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$	0	0	0
$K[Pt(NH_3)Cl_5]$	108	2	0
$K_2[PtCl_6]$	256	3	0

* bei 25 °C

Im Allgemeinen werden die stabilsten Komplexe aus Metall-Ionen mit hoher positiver Ladung und kleinem Ionenradius gebildet. Die Übergangsmetalle und die ihnen im Periodensystem unmittelbar folgenden Elemente (vor allem in der 3. und 4. Hauptgruppe) haben eine ausgeprägte Tendenz zur Bildung von Komplexen. Dagegen ist die Zahl der bekannten Komplexe von Alkalimetallen und Erdalkalimetallen (ausgenommen Beryllium) vergleichsweise gering. An den Bindungen in Komplexen der Übergangsmetalle sind *d*-Orbitale des Zentralatoms beteiligt.

Komplexe mit Koordinationszahlen für das Zentralatom von zwei bis zwölf sind bekannt. Bei der Mehrzahl der Komplexe ist die Koordinationszahl zwei, vier oder sechs (Abb. 30.1). Die Koordinationszahl sechs kommt bei weitem am häufigsten vor.

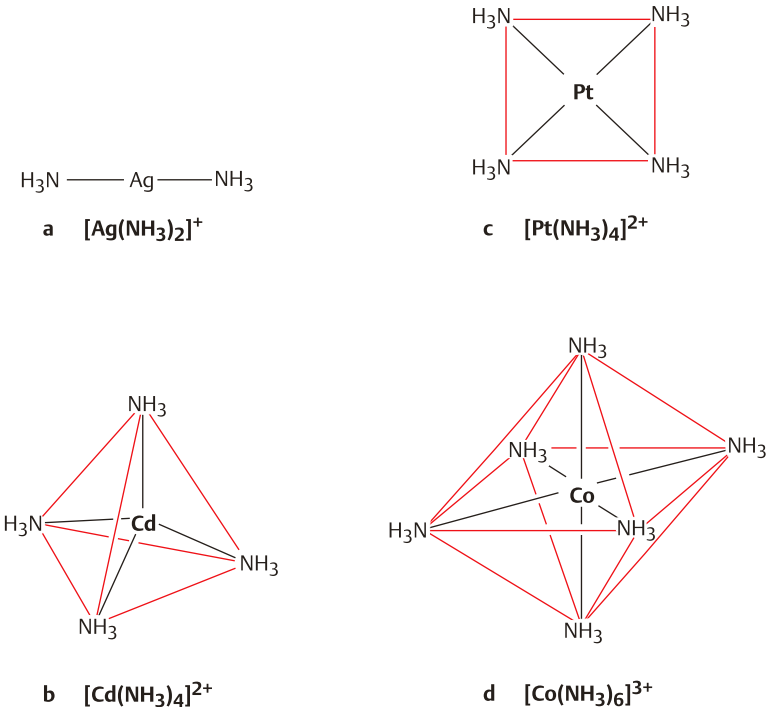
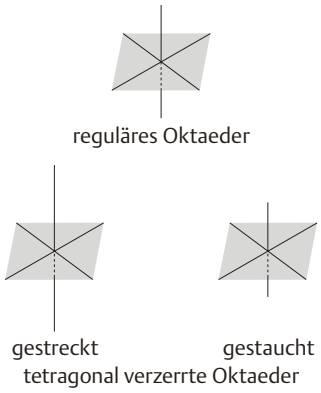


Abb. 30.1 Häufig auftretende Koordinationspolyeder bei Komplexverbindungen.
a linear
b tetraedrisch
c quadratisch-planar
d oktaedrisch

Das Koordinationspolyeder bei Komplexen mit der **Koordinationszahl sechs** ist ein *Oktaeder*. Die nebenstehende, bei oktaedrischer Anordnung häufig verwendete Darstellung ist eine zweckmäßige Art, um einen dreidimensionalen Eindruck zu vermitteln. Aus dieser Darstellungsweise ist kein Unterschied für die Bindungen in der vertikalen Achse und den übrigen Bindungen abzuleiten; in der Regel sind *alle* sechs Bindungen gleichwertig. Von der exakt oktaedrischen Anordnung kann es allerdings auch Abweichungen geben. Bei der tetragonalen Verzerrung ist das Oktaeder in Richtung einer Achse gedehnt oder gestaucht.



Komplexe mit der **Koordinationszahl vier** des Zentralatoms können *tetraedrisch* oder *quadratisch-planar* aufgebaut sein. Die quadratisch-planare Anordnung findet man bei Palladium(II)-, Platin(II)- und Gold(III)- sowie bei einigen Nickel(II)- und Kupfer(II)-Komplexen. Beispiele sind:

$[Ni(CN)_4]^{2-}$ $[PdCl_4]^{2-}$ $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$
$[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ $[AuCl_4]^-$

In wässrigen Lösungen des $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$-Ions werden noch zwei Wasser-Moleküle koordiniert (Abb. 30.2); dadurch wird aus der quadratisch-planaren Anordnung ein tetragonal gedehntes Oktaeder.

Bei Koordinationszahl vier tritt die tetraedrische Struktur häufiger als die quadratische auf. Sie tritt insbesondere dann bei Komplexen von Haupt- und Nebengruppenelementen auf, wenn den Atomen oder Ionen genau acht Elektronen bis zur Konfiguration des nächsten Edelgases im Periodensystem fehlen, zum Beispiel bei

Be(II)	Al(III)	Ni(0)	Cu(I)	Zn(II)
	Ga(III)		Ag(I)	Cd(II)
			Au(I)	Hg(II)

Beispiele sind die Komplexe

$[BeF_4]^{2-}$ $[Ni(CO)_4]$ $[Cu(CN)_4]^{3-}$ $[ZnCl_4]^{2-}$
$[AlCl_4]^-$ $[Cd(CN)_4]^{2-}$

Durch die Anlagerung von vier Liganden kommen die Zentralatome in diesen Fällen zur Konfiguration des nächsten Edelgases. Die Atome der Nebengruppenelemente haben dann 18 Elektronen in ihrer Valenzschale (die *d*-Elektronen mitgezählt).

Viele Komplexe von Nebengruppenelementen erfüllen die **18-Elektronen-Regel**: mit den von den Liganden zur Verfügung gestellten Elektronenpaaren wird eine Zahl von 18 Elektronen in der Valenzschale des Zentralatoms erreicht. Die räumliche Anordnung solcher Komplexe entspricht den Voraussagen der Elektronenpaar-Abstoßungs-Theorie. Zur 18-Elektronen-Regel gibt es zahlreiche Ausnahmen; auf ihren theoretischen Hintergrund gehen wir in Abschnitt 30.5 (S. 484) ein.

Linear aufgebaute Komplexe mit **Koordinationszahl zwei** sind seltener als die bisher genannten. Zu ihnen gehören einige Komplexe von Cu(I), Ag(I), Au(I) und Hg(II). Beispiele sind $[CuCl_2]^-$, $[Ag(NH_3)]^{2+}$, $[Au(CN)_2]^-$, $[Hg(CN)_2]$. Bei diesen Komplexen ist die 18-Elektronen-Regel nicht erfüllt.

Im Allgemeinen findet man für ein Metall mehr als nur eine Koordinationszahl in seinen Komplexen. Cobalt(III) bildet nur oktaedrische Komplexe, aber Aluminium(III) bildet zum Beispiel tetraedrische und oktaedrische Komplexe, Kupfer(I) bildet lineare und tetraedrische Komplexe, Nickel(II) bildet quadratische, tetraedrische und oktaedrische Komplexe.

Zum Sprachgebrauch:
Man sage nie „oktaedrisch koordinierter Komplex“ wenn man ein oktaedrisch koordiniertes *Atom* meint. Nicht das Komplexmolekül, sondern sein Zentralatom ist oktaedrisch koordiniert, und auch die Liganden sind Teil des Komplexes. Das Zentralatom ist auch kein „oktaedrisches Atom“.

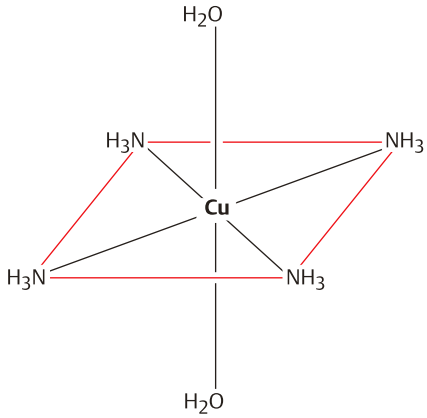


Abb. 30.2 Konfiguration des $[Cu(NH_3)_4(OH_2)_2]^{2+}$-Ions.

Anwendung der 18-Elektronen-Regel auf $[Co(NH_3)_6]^{3+}$:

Co^{3+}:	6 Elektronen
6 NH_3: 6 · 2 =	12 Elektronen
	18 Elektronen

Zum Sprachgebrauch:
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$-Ionen sind gelb; sie sind nicht gelb *gefärbt*, sondern *farbig*. Gefärbt ist ein Stoff nur dann, wenn ihm ein Farbstoff zugesetzt wurde oder wenn er durch einen farbigen Stoff verunreinigt ist.

Viele Komplexverbindungen von Übergangsmetallen sind farbig, zum Beispiel

$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	gelb
$[Co(NH_3)_5(OH_2)]^{3+}$	rosa
$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$	violett
$[Co(OH_2)_6]^{3+}$	lila
$[Co(NH_3)_4Cl_2]^{+}$	eine violette und eine grüne Form

Obwohl die Komplexe dieser Reihe mit Co^{3+} dasselbe Zentralatom enthalten, sind die Farben verschieden. Veränderungen der Ligandenhülle haben einen großen Einfluss auf die Farben von Komplexen.

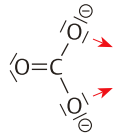
Die bisher genannten Liganden können mit dem Zentralatom jeweils nur eine Bindung eingehen. Will man dies hervorheben, so spricht man von **einzähnigen** Liganden. Manche Liganden können mehr als eine Koordinationstelle am Zentralatom einnehmen. Liganden, die sich mit zwei Atomen ihres Moleküls oder Ions an das Zentralatom binden, werden **zweizähnig** genannt.

Das Carbonat- und das Oxalat-Ion bindet sich jeweils über zwei seiner Sauerstoff-Atome an das Zentralatom. 1,2-Diaminoethan (meistens Ethylendiamin genannt und häufig *en* abgekürzt) koordiniert sich über die beiden Stickstoff-Atome. Zweizähnige Liganden bilden mit dem Zentralatom ringförmige Strukturen. Solche Komplexe werden **Chelat-Komplexe** genannt (griechisch *chele* = Krebsschere). Bevorzugt werden fünf- oder sechsgliedrige Ringe gebildet.

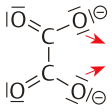
Man kann **mehrzähnige** Liganden herstellen, die sich an 2, 3, 4, 5 oder 6 Positionen des Zentralatoms koordinieren. Chelat-Komplexe sind allgemein stabiler als Komplexe von einzähnigen Liganden. So kann der sechszähnige Ligand Ethylendiamin-tetraacetat (EDTA) sehr stabile Komplexe mit Metall-Ionen bilden (Abb. 30.3) – sogar mit Ca^{2+}-Ionen, die sonst eine besonders geringe Neigung zur Komplexbildung zeigen.

Die *Häm-Gruppe* im Hämoglobin ist ein Chelat-Komplex des Fe^{2+}-Ions und das Chlorophyll ist ein Chelat-Komplex des Mg^{2+}-Ions. In beiden Fällen ist das Metall-Ion an einen vierzähnigen Liganden gebunden, der sich vom Porphin ableitet (Abb. 30.4). In der Häm-Gruppe und im Chlorophyll sind einige Wasserstoff-Atome des Porphins durch andere Atomgruppen substituiert (s. Abschnitt 34.5, S. 570). Substituierte Porphine werden Porphyrine genannt.

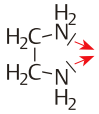
Beispiele für **zweizähnige Liganden**



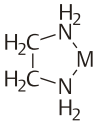
Carbonat-Ion

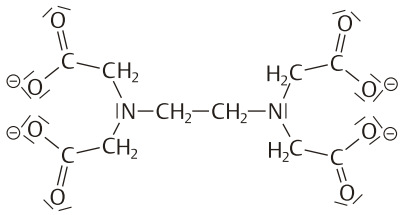


Oxalat-Ion



1,2-Diaminoethan (Ethylendiamin)





EDTA

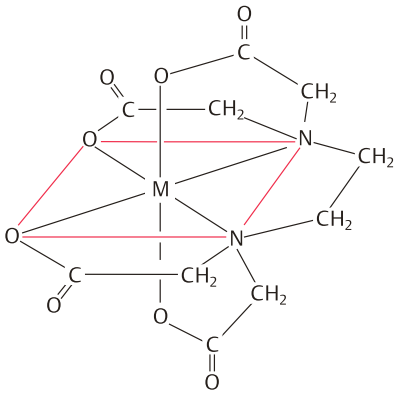


Abb. 30.3 Ethylendiamin-tetraacetat-Komplex mit oktaedrisch koordiniertem Metall-Atom. (M = Mg^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+} u. a.; andere EDTA-Komplexe können zusätzliche Liganden haben).

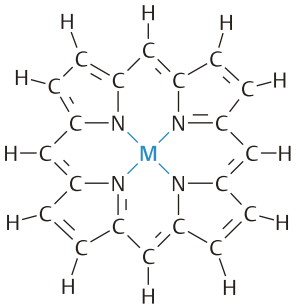


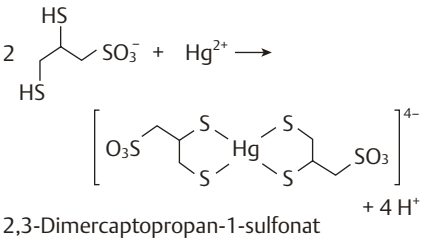
Abb. 30.4 Metall-Porphin-Komplex (M = Metall-Ion).

Das Eisen-Atom im Hämoglobin ist oktaedrisch koordiniert. Vier Koordinationsstellen entfallen auf die planare Häm-Gruppe, mit der fünften wird die Häm-Gruppe an ein Protein-Molekül gebunden und in der sechsten Position kann ein Molekül O_2 (Oxyhämoglobin) gebunden sein (s. S. 570, Abb. 34.8, S. 575 und Abschnitt 34.10, S. 586). Die Koordination an der sechsten Position ist reversibel und hängt vom Sauerstoff-Partialdruck ab. Hämoglobin nimmt in der Lunge Sauerstoff auf und gibt es im Körper wieder ab, wo es zur Oxidation von Nahrungsstoffen verwendet wird. Hämoglobin reagiert auch mit Kohlenmonoxid und mit Cyanid-Ionen, wobei Komplexe entstehen, die stabiler als Oxyhämoglobin sind; aus diesem Grunde wirken Kohlenmonoxid und Cyanide toxisch.

Hämoglobin + O_2 ⇄ Oxyhämoglobin

Chlorophyll, ein Porphyrin mit Mg^{2+}, ist der grüne Farbstoff in Blättern, der als Katalysator bei der Photosynthese dient (Abschnitt 34.5, S. 570). Die Energie, die zum Aufbau von Kohlenhydraten aus Kohlendioxid und Wasser benötigt wird, stammt vom Sonnenlicht. Chlorophyll leitet den Prozess ein, indem es ein Lichtquant absorbiert.

2,3-Dimercaptopropan-1-sulfonsäure bildet über seine Schwefel-Atome Chelat-Komplexe mit Schwermetallen. Es ist der wichtigste Chelatbildner zur Behandlung von Blei-, Arsen- und Quecksilber-Vergiftungen. Die wasserlöslichen Komplexe werden von den Nieren ausgeschieden. Schwefel-Atome sind als weiche Lewis-Säuren besonders geeignet, um Schwermetall-Atome zu binden (vgl. S. 287).



2,3-Dimercaptopropan-1-sulfonat
(jede Ecke der Polygonzüge steht für eine CH- oder CH_2-Gruppe)

30.2 Stabilität von Komplexen

Labile Komplexe gehen Reaktionen ein, bei denen es zu einem schnellen Austausch von Liganden kommt. Dagegen gibt es andere Komplexe, die an solchen Substitutionsreaktionen nicht oder nur langsam teilnehmen. Hier ist zwischen thermodynamischer und kinetischer Stabilität zu unterscheiden. Die **thermodynamische Stabilität** kommt in der Komplexzerfallskonstanten (Gleichgewichtskonstante) zum Ausdruck. So ist der Komplex $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ in wässriger Lösung thermodynamisch sehr stabil, seine Zerfallskonstante ist sehr klein ($K \approx 10^{-34}$). In saurer Lösung ist dieser Komplex dagegen thermodynamisch instabil ($K \approx 10^{22}$). Trotzdem ist er auch in saurer Lösung wochenlang existenzfähig; der Ligandenaustausch verläuft sehr langsam und der Komplex ist somit **kinetisch stabil**. Ein kinetisch stabiler Komplex wird auch *inert* oder *metastabil* genannt.

$[Co(NH_3)_6]^{3+} + 6\,H_2O \rightleftarrows [Co(OH_2)_6]^{3+} + 6\,NH_3$
$K \approx 10^{-34}$

$[Co(NH_3)_6]^{3+} + 6\,H_3O^+ \rightleftarrows [Co(OH_2)_6]^{3+} + 6\,NH_4^+$
$K \approx 10^{22}$

Ein Großteil der oktaedrischen Komplexe von Übergangsmetallen der 4. Periode, ausgenommen Chrom(III)- und Cobalt(III)-Komplexe, ist **labil**, d. h. sowohl kinetisch wie thermodynamisch instabil. Bei ihnen stellen sich Gleichgewichte von Ligandenaustauschreaktionen sehr schnell ein. Komplexe von Cobalt(III) wurden besonders intensiv untersucht, weil sie metastabil sind und Ligandenaustauschreaktionen langsam genug ablaufen.

Die Komplexbildung verändert häufig das Verhalten von Metall-Ionen bei Reduktions- und Oxidationsreaktionen. Einen Eindruck geben die Normalpotenziale verschiedener Zink(II)-Komplexe. Die Komplexzerfallskonstanten spiegeln für die nebenstehenden Gleichgewichte die zunehmende Stabilität gegen Reduktion wider. Die Zerfallskonstante für $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ liegt bei 10^{-10}, die für $[Zn(CN)_4]^{2-}$ bei 10^{-18}.

$2\,e^- + Zn^{2+}(aq) \rightleftarrows Zn(s)$ $\quad E^0 = -0{,}76\,V$
$2\,e^- + [Zn(NH_3)_4]^{2+} \rightleftarrows Zn(s) + 4\,NH_3$
$E^0 = -1{,}04\,V$
$2\,e^- + [Zn(CN_4)]^{2-} \rightleftarrows Zn(s) + 4\,CN^-$
$E^0 = -1{,}26\,V$

Durch Komplex-Bildung kann in manchen Fällen ein Metall in einer sonst unbekannten oder seltenen Oxidationsstufe stabilisiert werden. Ein klassisches Beispiel sind die Komplexe von Cobalt(III). In wässriger Lösung ist das Co^{3+}-Ion ein sehr starkes Oxidationsmittel, das Wasser zu Sauerstoff oxidieren kann und deshalb nicht lange in Wasser existenzfähig ist ($E^0 = +1{,}82$ V). Mit Ammoniak als Komplexligand ist Cobalt(III) wesentlich stabiler gegen Reduktion. Das $[Co(NH_3)_6]^{3+}$-Ion ist in Wasser haltbar und kann Wasser nicht oxidieren ($E^0 = +0{,}11$ V); im Gegenteil: Die umgekehrte Reaktion, nämlich Durchleiten von Luft durch eine Cobalt(II)-Lösung, dient zur Herstellung von Cobalt(III)-Komplexen.

$e^- + [Co(OH_2)_6]^{3+} \rightleftarrows [Co(OH_2)_6]^{2+}$
$E^0 = +1{,}82\,V$
$e^- + [Co(NH_3)_6]^{3+} \rightleftarrows [Co(NH_3)_6]^{2+}$
$E^0 = +0{,}11V$

$2\,Cu^+(aq) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + Cu(s)$

Die Komplexzerfallskonstanten von $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ und $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ liegen bei 10^{-34} bzw. 10^{-5}.

Komplexbildung kann ein Metall-Kation daran hindern, zu disproportionieren. Zum Beispiel ist das Cu^+-Ion in wässriger Lösung instabil. Der Ammin-Komplex $[Cu(NH_3)_2]^+$ ist jedoch gegen Disproportionierung stabil.

30.3 Nomenklatur von Komplexen

Tausende von Komplexen sind bekannt und ihre Zahl nimmt ständig zu. Zu ihrer Bezeichnung ist deshalb eine systematische Nomenklatur notwendig. Im Folgenden werden die wichtigsten Regeln zusammengefasst.

- Bei salzartigen Komplex-Verbindungen wird das Kation zuerst genannt, unabhängig davon, ob es ein Komplex-Ion ist oder nicht.
- In einem Komplex werden die Liganden an erster Stelle und das Zentralatom an letzter Stelle genannt. Die Liganden werden in alphabetischer Reihenfolge genannt. Die Anzahl der Liganden einer bestimmten Art wird durch ein vorangestelltes griechisches Zahlwort bezeichnet: di (für zwei), tri (drei), tetra (vier), penta (fünf), hexa (sechs). Diese Präfixe werden bei der alphabetischen Einordnung nicht berücksichtigt; die Bezeichnung dichlorido- wird alphabetisch unter *c*, nicht unter *d*, eingeordnet. Wenn die Zahlwörter Bestandteil des Namens eines Liganden sind, werden sie bei der alphabetischen Einordnung berücksichtigt; zum Beispiel wird der Ligand Dimethylamin, $(H_3C)_2NH$, unter *d* eingeordnet. Namen für komplizierte Liganden werden in Klammern gesetzt und ihre Anzahl wird durch vorgesetzte griechische Multiplikativzahlen bis, tris, tetrakis, pentakis, hexakis usw. angegeben.
- Einfache anionische Liganden erhalten die Endung *-ido*, sonst *-ato* oder *-ito*; Beispiele:

F^-	Fluorido	S^{2-}	Sulfido	NO_3^-	Nitrato
Cl^-	Chlorido	CO_3^{2-}	Carbonato	$\mathbf{N}O_2^-$	Nitrito-κ*N* (Nitro)
Br^-	Bromido	CN^-	Cyanido	$NO\mathbf{O}^-$	Nitrito-κ*O*
I^-	Iodido	NCO^-	Cyanato	SO_4^{2-}	Sulfato
OH^-	Hydroxido	NCS^-	Thiocyanato	$S_2O_3^{2-}$	Thiosulfato
O^{2-}	Oxido	$C_2O_4^{2-}$	Oxalato	H^-	Hydrido

- Die Namen von neutralen Liganden werden nicht geändert. Einige haben eigene Namen:

H_2O Aqua NH_3 Ammin CO Carbonyl NO Nitrosyl

- Wenn der ganze Komplex ein Anion ist, erhält er die Endung *-at* und für das Zentralatom wird der lateinische Name verwendet. Wenn der Komplex neutral oder kationisch ist, wird der unveränderte deutsche Name des Zentralatoms verwendet.
- Die Oxidationszahl des Zentralatoms wird als römische Zahl in Klammern nach dem Namen des Komplexes angezeigt; im Falle der Oxidationszahl Null wird eine arabische Null verwendet. Anstelle der Oxidationszahl kann man auch die Ionenladung des Komplex-Ions angeben.

Beispiele für die **Nomenklatur** von Komplex-Verbindungen:

$[Ag(NH_3)_2]Cl$	Diamminsilber(I)-chlorid
$[Co(NH_3)_3Cl_3]$	Triammintrichlorido-cobalt(III)
$K_4[Fe(CN)_6]$	Kalium-hexacyanido-ferrat(II)
$[Ni(CO)_4]$	Tetracarbonyl-nickel(0)
$[Cu(en)_2]SO_4$	Bis(ethylendiamin)-kupfer(2+)-sulfat
$[Pt(NH_3)_4][PtCl_6]$	Tetramminplatin(II)-hexachlorido-platinat(IV)
$[CoCl(NH_3)_4(H_2O)]Cl_2$	Tetramminaqua-chloridocobalt(III)-chlorid

Die Regel, anionische Liganden mit der Endung -ido zu bezeichnen, gilt seit 2005. Davor wurde die Endung -o verwendet, z. B. Hexachloroplatinat(IV).

$[PdBr_4]^{2-}$ Tetrabromidopalladat(II) oder Tetrabromidopalladat(2–)

30.4 Isomerie

Zwei Verbindungen mit gleicher Summenformel, aber unterschiedlichem molekularen Aufbau nennt man **Isomere**. Solche Verbindungen unterscheiden sich in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften. Wir unterscheiden verschiedene Arten von Isomeren.

Bei **Konstitutionsisomeren** haben die Atome nicht alle die gleichen Bindungspartner. Bei Komplexen gibt es dafür mehrere Möglichkeiten. Eine Art von Konstitutionsisomeren sind **Ionisationsisomere**, die wir am nebenstehenden Beispiel von Cobalt-Komplexen kennenlernen wollen. Leitfähigkeitsmessungen zeigen für beide Verbindungen die Anwesenheit von je zwei Ionen pro Formeleinheit in der wässrigen Lösung.

Bei Verbindung **a** ist das Sulfat-Ion Teil der Koordinationssphäre und das Bromid-Ion nicht Bestandteil des Komplex-Ions. Bei Zusatz einer Silbernitrat-Lösung fällt sofort Silberbromid aus, aber bei Zusatz von Barium-Ionen fällt kein Bariumsulfat aus. Bei Verbindung **b** ist es umgekehrt; Zusatz von Barium-Ionen ergibt eine Bariumsulfat-Fällung, aber Zusatz von Silber-Ionen keine Silberbromid-Fällung. Die Komplex-Ionen unseres Beispiels haben unterschiedliche Ionenladungen: 1+ bei **a** und 2+ bei **b**.

Hydratisomerie ist ein Spezialfall der Ionisationsisomerie, bei dem Wasser-Moleküle als Liganden beteiligt sind. Die nebenstehenden Chrom-Komplexe bieten ein Beispiel. Ein Mol von jeder der drei Verbindungen enthält sechs Mol Wasser. Im Falle **a** sind sechs Wasser-Moleküle an das Chrom-Atom koordiniert, im Fall **b** sind es fünf und im Fall **c** vier. Die nicht koordinierten Wasser-Moleküle nehmen getrennte Positionen im Kristall ein und werden leicht abgegeben, wenn Verbindungen **b** oder **c** einem Trocknungsmittel ausgesetzt werden. Das koordinierte Wasser lässt sich dagegen nicht so leicht entfernen. Weitere Unterschiede betreffen die Leitfähigkeit in Lösung (vier, drei bzw. zwei Ionen pro Formeleinheit) und die Menge Silberchlorid, die sich bei Zusatz von Silber-Ionen ausscheidet.

Koordinationsisomerie ist eine weitere Art von Konstitutionsisomerie, die dann auftreten kann, wenn in einer Verbindung verschiedene Zentralatome vorhanden sind. Siehe nebenstehende Beispiele.

Bindungsisomere können auftreten, wenn ein Ligand auf zweierlei Arten an das Zentralatom gebunden werden kann. Das Nitrit-Ion (NO_2^-) kann zum Beispiel über ein Sauerstoff-Atom (Nitrito-*κO*-Ligand) oder über das N-Atom (Nitrito-*κN*-Ligand) gebunden werden. Weitere Liganden, die zu Bindungsisomeren Anlass geben können, sind:

CN^- gebunden über das C- oder das N-Atom als −CN (Cyanido-*κC*) bzw. −NC (Cyanido-*κN*)

SCN^- gebunden über das S- oder das N-Atom als −S−CN (Thiocyanato-*κS*) bzw. −N=C=S (Thiocyanato-*κN*)

Stereoisomere oder Konfigurationsisomere gehören zu einer zweiten Kategorie von Isomeren. Bei ihnen haben alle Atome die gleichen Bindungspartner, sie unterscheiden sich aber in ihrer räumlichen Anordnung. Eine Art von Stereoisomerie ist die **Diastereoisomerie** (kurz Diastereomie, auch geometrische Isomerie genannt), die uns bei Komplexen vor allem als ***cis-trans*-Isomerie** begegnet.

Ein Beispiel bietet das *cis*- und das *trans*-Isomere vom quadratisch-planaren Diammindichloridoplatin(II) (Abb. 30.5). Beim *cis*-Isomeren befinden sich die Chlor-Atome an benachbarten Ecken des Koordinationsquadrats, während sie beim *trans*-Isomeren gegenüberliegende Ecken einnehmen.

Bei tetraedrischen Komplexen sind *cis*-*trans*-Isomere nicht möglich, da im Tetraeder alle Eckpunkte zueinander gleichartig angeordnet sind. Dagegen sind bei oktaedrischen Komplexen zahlreiche Stereoisomere bekannt. In Abb. 30.6 ist als Beispiel das *cis*- und das *trans*-Isomere vom Tetrammindichloridocobaltat(III)-Ion gezeigt.

Eine zweite Art von Stereoisomerie ist die **Enantiomerie** (optische Isomerie, Spiegelbild-Isomerie). Moleküle oder Ionen können trotz eines gleichartigen

Ionisationsisomere

$[Co(NH_3)_5(SO_4)]Br$ — $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$
a rot — **b** violett

$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Br_2$ — $[Pt(NH_3)_4Br_2]Cl_2$
freie Br^--Ionen — freie Cl^--Ionen

Hydratisomere

$[Cr(OH_2)_6]Cl_3$ — $[Cr(OH_2)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$
a violett — **b** grün

$[Cr(OH_2)_4Cl_2]Cl \cdot 2\,H_2O$
c grün

Koordinationsisomere

$[Cr(NH_3)_6][Cr(NCS)_6]$
$[Cr(NH_3)_4(NCS)_2][Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$

$[Cu(NH_3)_4][PtCl_4]$
$[Pt(NH_3)_4][CuCl_4]$

$[^{+II}Pt(NH_3)_4][^{+IV}PtCl_6]$ Tetramminplatin(II)-hexachloridoplatinat(IV)

$[^{+IV}Pt(NH_3)_4Cl_2][^{+II}PtCl_4]$ Tetrammindichlorido-platin(IV)-tetra-chloridoplatinat(II)

Bindungsisomere

$[Co(NH_3)_5(NO_2)]Cl_2$ gelb
Pentamminnitrito-κ*N*-cobalt(III)-chlorid

$[Co(NH_3)_5(O{-}NO)]Cl_2$ rot
Pentamminnitrito-κ*O*-cobalt(III)-chlorid

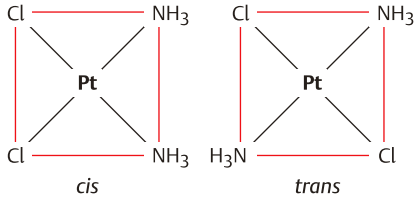
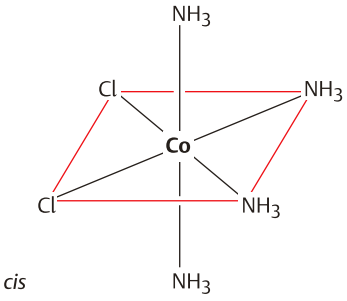


Abb. 30.5 Isomere von Diammindichloridoplatin(II).



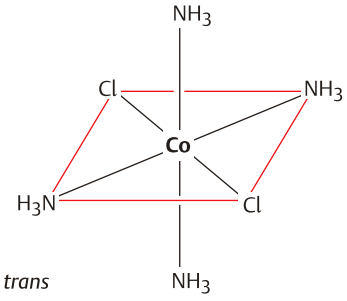
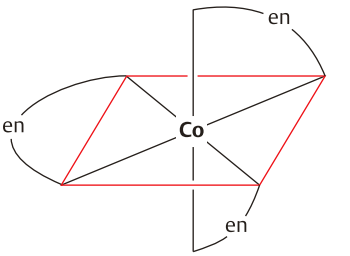
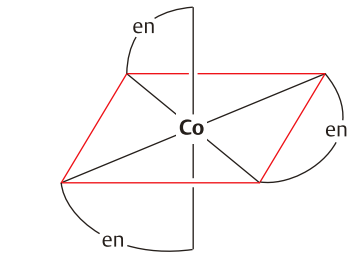


Abb. 30.6 Isomere des Tetrammindichloridocobalt(III)-Ions.





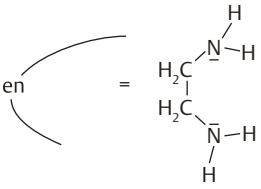


Abb. 30.8 Die beiden Enantiomeren des Tris(1,2-diaminoethan)cobalt(III)-Ions.

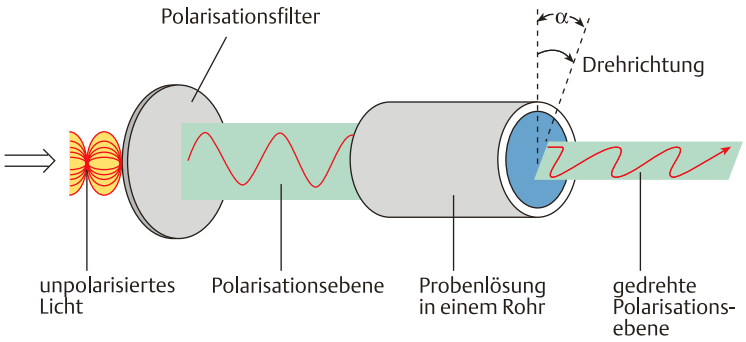


Abb. 30.7 Drehung der Ebene von linear polarisiertem Licht. Die Polarisationsebene wird beim Durchgang des Lichtes durch die Lösung eines Enantiomeren um einen Winkel α gedreht. Im gezeigten Beispiel erfolgt die Drehung nach links (gegen den Uhrzeigersinn).

Aufbaus verschieden sein, indem sie sich so unterscheiden, wie eine rechte Hand von einer linken Hand. Zwei Hände sind nicht deckungsgleich, man kann aber die eine Hand als Spiegelbild der anderen ansehen. Moleküle oder Ionen, von denen es zwei nicht deckungsgleiche, aber spiegelbildliche Formen gibt, nennt man **chiral**; die beiden Formen sind **Enantiomere**.

Enantiomere haben identische physikalische Eigenschaften mit Ausnahme von ihrem Verhalten gegenüber polarisiertem Licht. Licht, das ein Polarisationsfilter passiert hat, besteht aus Wellen, die nur in einer Ebene schwingen. Beim Durchtritt von polarisiertem Licht durch die Lösung von einem Enantiomeren wird die Polarisationsebene des Lichtes gedreht. Das eine Enantiomere, die *Dextro*-Form, dreht die Ebene im Uhrzeigersinn (rechts herum; dextro = lateinisch rechts); das andere Enantiomere, die *Laevo*-Form, dreht die Ebene um den gleichen Betrag links herum (gegen den Uhrzeigersinn) (s. Abb. 30.7).

Wegen dieses Verhaltens wurden Enantiomere früher auch *optische Antipoden* genannt. Ein äquimolares Gemisch von Enantiomeren wird **Racemform** (oder racemisches Gemisch, Racemat) genannt. Da sie aus gleich vielen rechts- wie linksdrehenden Molekülen besteht, hat sie keinen Effekt auf polarisiertes Licht (sie ist „optisch inaktiv").

Vom Tris(1,2-diaminoethan)cobalt(III)-Ion gibt es zwei Enantiomere. Wie in Abb. 30.8 erkennbar, sind die beiden Enantiomeren nicht deckungsgleich.

Die beiden beschriebenen Arten von Stereoisomerie, *cis-trans*-Isomerie und optische Isomerie, kommen beim Dichloridobis(1,2-diaminoethan)cobalt(III) vor (Abb. 30.9). Das *trans*-Isomere ist optisch inaktiv; das Ion ist achiral, d. h. mit seinem Spiegelbild deckungsgleich. Die *cis*-Anordnung ist dagegen chiral, so dass davon zwei Enantiomere existieren. Die *trans*-Form ist ein Diastereoisomeres von jedem der beiden Enantiomeren. Bezüglich einer weitergehenden Betrachtung der Enantiomerie siehe Abschnitt 33.1 (S. 541).

30.5 Die Bindungsverhältnisse in Komplexen

Die erste Theorie zur Erklärung der Bindungsverhältnisse in Komplexen nahm einfach an, dass Liganden Elektronenpaare zur Verfügung stellen, um Bindungen mit dem Zentralatom einzugehen. Solche Bindungen wurden koordinative Bindungen genannt. Aus der Weiterentwicklung dieses Konzepts erwuchs die Valenzbindungstheorie. Dabei werden für das Zentralatom unbesetzte Hybridorbitale angenommen (zum Beispiel sechs d^2sp^3-Hybridorbitale bei einem oktaedrischen Komplex); die Liganden stellen die Elektronenpaare zur Besetzung dieser Hybridorbitale zur Verfügung, wobei kovalente Bindungen entste-

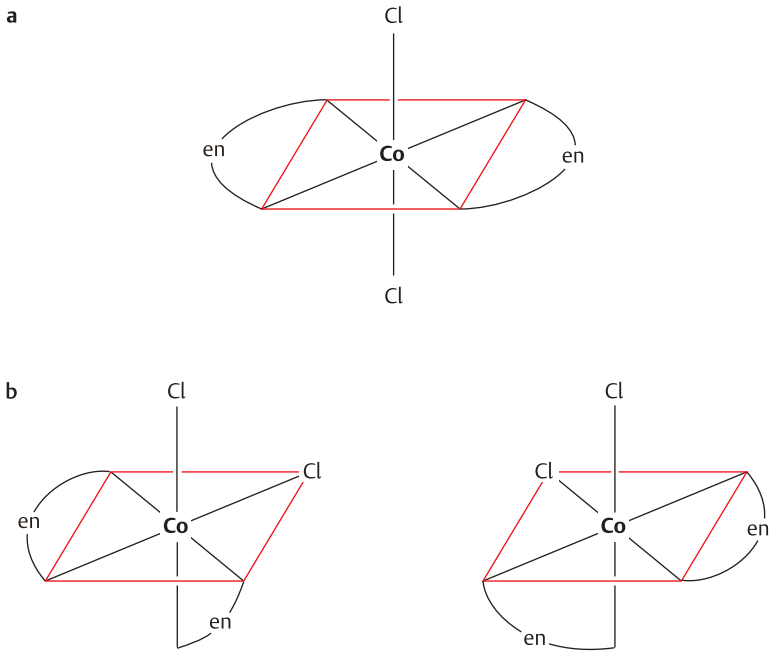


Abb. 30.9 Isomere des Dichloridobis(1,2-diaminoethan)cobalt(III)-Ions.
a *trans*-Isomeres
b Enantiomere *cis*-Formen

hen. Die Valenzbindungstheorie passt gut zu einer Reihe von experimentellen Beobachtungen, kann aber bestimmte andere nicht erklären. Insbesondere kann sie die Anzahl der ungepaarten Elektronen bei manchen Komplexen nicht erklären, außerdem macht sie keinerlei Aussagen zu den Farben von Komplexen.

Moderne Theorien zur Bindung in Komplexen wurden von der **Kristallfeld-Theorie** abgeleitet. In ihrer einfachsten Form nimmt sie elektrostatische Wechselwirkungen zwischen der positiven Ladung des zentralen Metall-Ions und den negativen Ladungen der Elektronenpaare der Liganden an. Ein wichtiger Aspekt ist dabei der Effekt, den das elektrische Feld der Liganden auf die *d*-Orbitale des zentralen Metall-Ions bewirkt.

Die Außenelektronen von Übergangsmetall-Ionen sind *d*-Elektronen (vgl. Tab. 30.2). In einem isolierten Übergangsmetall-Ion sind alle fünf *d*-Orbitale entartet, d. h. sie haben die gleiche Energie. Die Orbitale sind jedoch nicht mehr alle energetisch gleich, wenn sie unter dem Einfluss des elektrischen Felds von umgebenden Liganden stehen.

Betrachten wir die Orientierung der *d*-Orbitale (Abb. 30.10) relativ zur Anordnung der sechs Liganden in einem **oktaedrischen Komplex** (Abb. 30.11a). Die Orbitale d_{z^2} und $d_{x^2-y^2}$ weisen mit den Bereichen höchster Elektronendichte in Richtung auf die Liganden, während es bei den Orbitalen d_{xy}, d_{xz} und d_{yz} die Richtung zwischen den Liganden ist. Es ergeben sich zwei Sätze von *d*-Orbitalen:

1. die Orbitale d_{xy}, d_{xz} und d_{yz}, im oktaedrischen Komplex als $\boldsymbol{t_{2g}}$**-Orbitale** bezeichnet, sind untereinander äquivalent, aber verschieden von
2. den Orbitalen d_{z^2} und $d_{x^2-y^2}$, die ihrerseits untereinander äquivalent sind ($\boldsymbol{e_g}$**-Orbitale**)

Die Symbole t_{2g} und e_g bringen die Entartung der Orbitale zum Ausdruck: *e* = zweifach *e*ntartet, *t* = *t*ripel entartet.

Tab. 30.2 Elektronenkonfiguration einiger Übergangsmetall-Ionen der 3*d*-Reihe.

Elektronenkonfiguration	Beispiele
[Ar]$3d^1$	Ti^{3+}
[Ar]$3d^2$	V^{3+}
[Ar]$3d^3$	Cr^{3+}, V^{2+}
[Ar]$3d^4$	Cr^{2+}, Mn^{3+}
[Ar]$3d^5$	Mn^{2+}, Fe^{3+}
[Ar]$3d^6$	Fe^{2+}, Co^{3+}
[Ar]$3d^7$	Co^{2+}
[Ar]$3d^8$	Ni^{2+}
[Ar]$3d^9$	Cu^{2+}
[Ar]$3d^{10}$	Cu^{1+}, Zn^{2+}

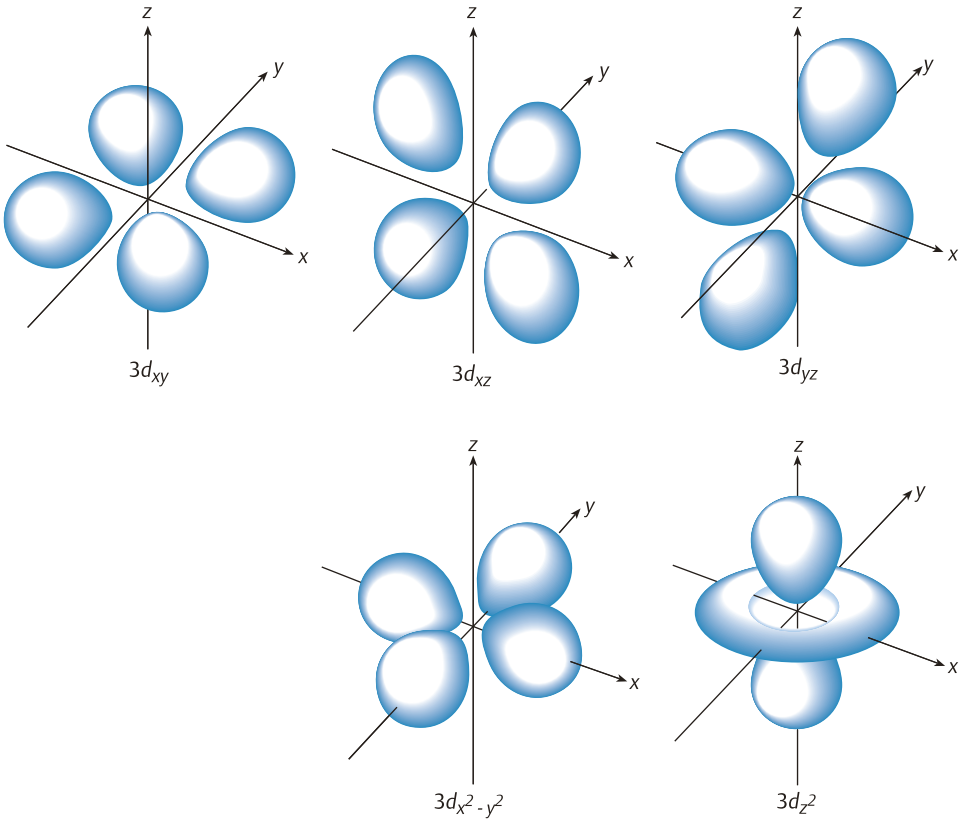


Abb. 30.10 Grenzflächendarstellung für die *d*-Orbitale.

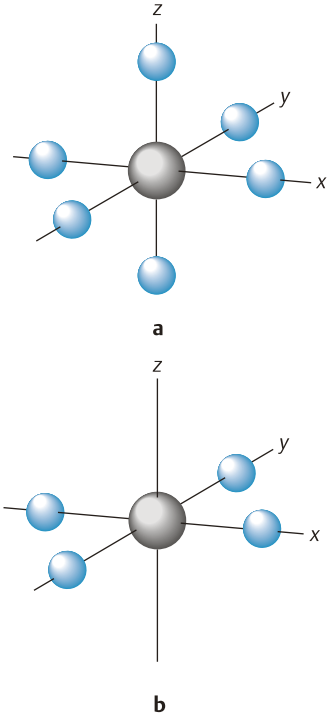


Abb. 30.11 Anordnung der Liganden.
a in einem oktaedrischen
b in einem quadratisch-planaren Komplex
relativ zu einem Satz von kartesischen Koordinatenachsen

Es ist nicht sofort ersichtlich, dass ein d_{z^2}-Orbital einem $d_{x^2-y^2}$-Orbital völlig gleichwertig ist. Ein d_{z^2}-Orbital kann als Linearkombination von zwei Orbitalen $d_{z^2-y^2}$ und $d_{z^2-x^2}$ angesehen werden, welche die gleiche Gestalt wie das $d_{x^2-y^2}$-Orbital haben, aber anders orientiert sind (Abb. 30.12). Da die Zahl der *d*-Orbitale auf fünf begrenzt ist, können die Orbitale $d_{z^2-y^2}$ und $d_{z^2-x^2}$ nicht unabhängig voneinander sein.

In der Kristallfeld-Theorie wird ein elektrisches Feld angenommen, das von den negativen Enden der dipolaren Liganden-Moleküle oder von den als Liganden wirkenden Anionen um das zentrale Metall-Ion erzeugt wird. Ein Elektron in einem *d*-Orbital des Metall-Ions, das auf die Liganden ausgerichtet ist, hat wegen der elektrostatischen Abstoßung eine höhere Energie als ein Elektron in einem Orbital, das zwischen den Liganden ausgerichtet ist. Demnach haben in einem oktaedrischen Komplex die e_g-Orbitale höhere Energien als die t_{2g}-Orbitale. Die Differenz zwischen den Energien der e_g- und der t_{2g}-Orbitale in einem oktaedrischen Komplex wird mit Δ_o bezeichnet.

In einem **quadratisch-planaren Komplex** (Abb. 30.11b) sind viererlei Wechselwirkungen zwischen Liganden und *d*-Orbitalen zu berücksichtigen. Das $d_{x^2-y^2}$-Orbital ist auf die Liganden ausgerichtet und hat die höchste Orbitalenergie. Das d_{xy}-Orbital liegt in der Ebene der Liganden, ist aber zwischen diese ausgerichtet; seine Energie liegt unter der des $d_{x^2-y^2}$-Orbitals. Die Elektronendichte des d_{z^2}-Orbitals ist hauptsächlich entlang der *z*-Achse konzentriert, aber der Ring in der *xy*-Ebene, auf den etwa ein Drittel der Elektronendichte kommt, steht in Wechselwirkung zu den Liganden. Das d_{z^2}-Orbital hat die nächst niedrigere Orbitalenergie. Die Orbitale d_{xz} und d_{yz} sind entartet; sie werden vom elektrischen Feld der Liganden am wenigsten beeinflusst, da ihre Elektronen-

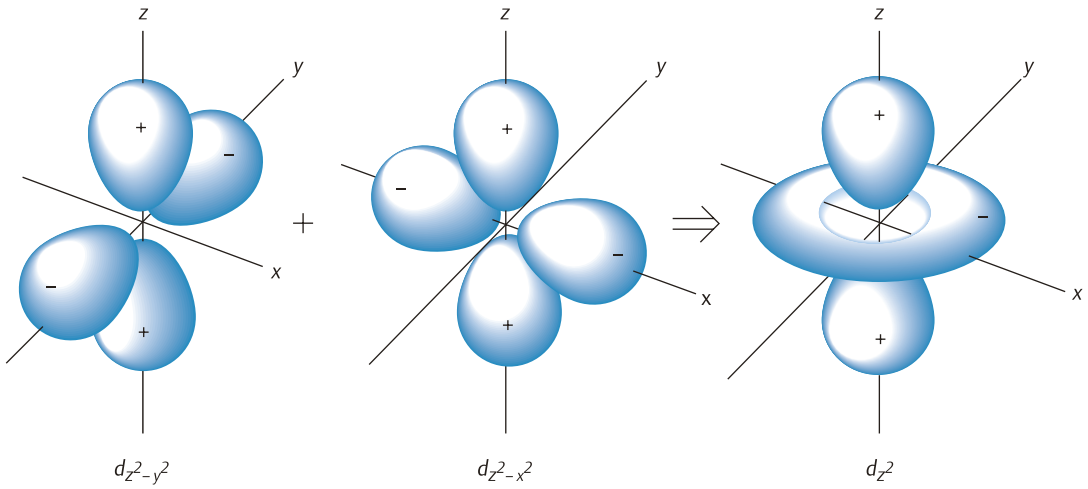


Abb. 30.12 Die Linearkombination (Überlagerung) der Wellenfunktionen von einem $d_{z^2-y^2}$- und einem $d_{z^2-x^2}$-Orbital ergibt ein d_{z^2}-Orbital. Die Vorzeichen bezeichnen das Vorzeichen der Wellenfunktion im jeweiligen Bereich.

dichte aus der Ebene der Liganden hinausweist. Sie haben die niedrigste Energie.

Die Aufspaltung der Orbitalenergien der *d*-Orbitale in einem **tetraedrischen Komplex** kann man sich durch Betrachtung von Abb. 30.13 überlegen. Die tetraedrisch angeordneten Liganden nehmen vier der acht Ecken eines Würfels ein; die Würfelflächen stehen senkrecht zu den Koordinatenachsen. Die Orbitale d_{xy}, d_{xz} und d_{yz} sind auf die Kantenmitten des Würfels ausgerichtet, während die Orbitale d_{z^2} und $d_{x^2-y^2}$ auf die Flächenmitten ausgerichtet sind. Der Abstand von einer Würfelecke zu einer Flächenmitte ist größer als der zu einer Kantenmitte. Infolgedessen werden Elektronen in den drei Orbitalen d_{xy}, d_{xz} und d_{yz} stärker von den Liganden abgestoßen. Diese drei Orbitale werden im tetraedrischen Komplex mit t_2 bezeichnet (ohne Index *g* für gerade, der nur bei zentrosymmetrischen Komplexen geschrieben wird). Die Energien der t_2-Orbitale liegen höher als die der anderen beiden Orbitale, die mit *e* bezeichnet werden. Die energetische Abfolge von *e*- und *t*-Orbitalen ist im tetraedrischen Komplex somit umgekehrt wie im oktaedrischen Komplex. Die Differenz der Orbitalenergien im tetraedrischen Komplex wird mit Δ_t bezeichnet; sie ist etwa halb so groß wie Δ_o bei gleichem Zentralatom und gleichen Liganden.

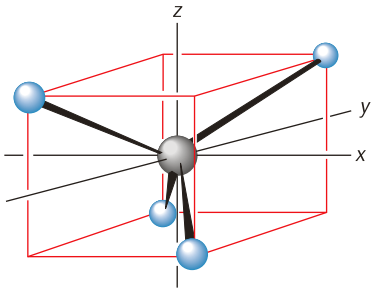


Abb. 30.13 Die Verteilung von vier tetraedrisch angeordneten Liganden relativ zu einem kartesischen Koordinationssystem.

Die Aufspaltung der Energieniveaus der *d*-Orbitale in tetraedrischen, oktaedrischen und quadratisch-planaren Komplexen ist in Abb. 30.14 wiedergegeben. Ein Nachteil der Kristallfeld-Theorie ist ihre einseitige Betrachtung von elektrostatischen Wechselwirkungen, ohne Berücksichtigung des kovalenten Charakters der Bindungen.

In einer erweiterten Fassung der Theorie, der **Ligandenfeld-Theorie**, werden kovalente Bindungsanteile berücksichtigt. Ähnlich wie bei der Elektronenpaar-Abstoßungs-Theorie (Abschnitt 9.2, S. 128) wird die gegenseitige Abstoßung zwischen bindenden Elektronenpaaren und den zusätzlich vorhandenen *d*-Elektronen betrachtet.

Noch umfassender ist die **Molekülorbital-Theorie**. Sie beschreibt die Bindungen durch das Auftreten von bindenden, nichtbindenden und antibindenden Molekülorbitalen. Alle Theorien kommen jedoch zum gleichen Schluss bezüglich der Aufspaltung der Energieniveaus und der Verteilung der *d*-Elektronen im Zentralatom. Auf die Bedeutung der Aufspaltungen gehen wir weiter unten ein.

Nach der Molekülorbital-Theorie kommt es in einem **oktaedrischen Komplex** zur Überlappung von je einem Orbital der sechs Liganden mit dem 4*s*-

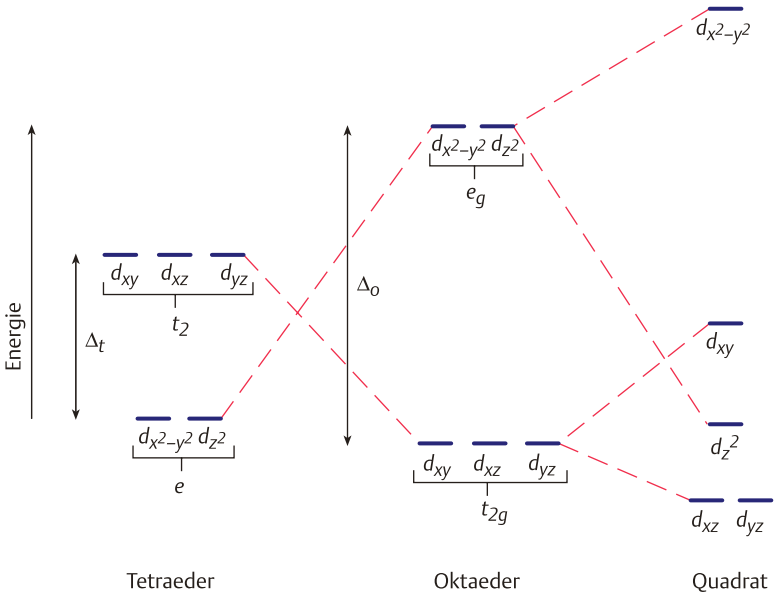


Abb. 30.14 Die energetische Aufspaltung von *d*-Orbitalen durch drei verschiedene Ligandenfelder.

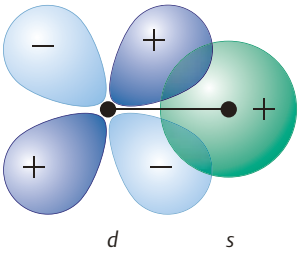


Abb. 30.15 Nichtbindende Überlappung eines *s*-Orbitals mit einem *d*-Orbital.

Orbital, den drei 4*p*-Orbitalen und dem $3d_{z^2}$ und dem $3d_{x^2-y^2}$-Orbital des Zentralatoms, wobei sechs bindende und sechs antibindende Molekülorbitale entstehen. Die t_{2g}-Orbitale d_{xy}, d_{xz} und d_{yz} beteiligen sich an keinen σ-Orbitalen und verhalten sich nichtbindend (weder bindend noch antibindend, Abb. 30.15; die t_{2g}-Orbitale können jedoch an π-Bindungen mitwirken). Ein Molekülorbital-Diagramm für einen oktaedrischen Komplex ohne Berücksichtigung von π-Bindungen ist in Abb. 30.16 gezeigt.

Wenn zwei Atomorbitale unterschiedlicher Energie miteinander in Wechselwirkung treten, so entspricht der Charakter des entstehenden bindenden Molekülorbitals überwiegend demjenigen des Atomorbitals mit der niedrigeren Energie, und das antibindende Molekülorbital entspricht mehr dem Atomorbital mit der höheren Energie. In einem oktaedrischen Komplex entsprechen die bindenden Orbitale überwiegend den Orbitalen der Liganden. Die antibindenden Orbitale ähneln mehr den Orbitalen des Metall-Atoms. Die nichtbindenden t_{2g}-Orbitale können als reine Metall-Atomorbitale angesehen werden.

In einem oktaedrischen Komplex werden die bindenden Molekülorbitale vollständig von den sechs Elektronenpaaren besetzt, welche die Liganden einbringen. Die Valenzelektronen des Zentralatoms besetzen die nichtbindenden t_{2g}- und die antibindenden e_g-Orbitale. Die Energiedifferenz zwischen diesen beiden Orbitalsätzen ist Δ_o. Die vier übrigen antibindenden Orbitale werden im Grundzustand bei keinem Komplex besetzt.

Die Schlussfolgerung dieser Betrachtungsweise entspricht weitgehend den Aussagen der Kristallfeld-Theorie. In einem oktaedrischen Komplex kann man sich die fünffache Entartung der *d*-Orbitale des freien Metall-Atoms aufgespalten denken, und zwar in einen dreifach entarteten Satz von Orbitalen, t_{2g}, und einen energetisch höherliegenden zweifach entarteten Satz von Orbitalen, e_g. Der in Abb. 30.16 farbig hervorgehobene Teil mit den Molekülorbitalen, die von den *d*-Elektronen des Metall-Atoms besetzt werden, entspricht dem Diagramm gemäß der Kristallfeld-Theorie (Abb. 30.14).

Die 6 bindenden und 3 nichtbindenden Orbitale ergeben zusammen 9 Orbitale, die von 18 Elektronen besetzt werden können. Wenn dies der Fall ist, d. h. bei einem d^6-Ion (sechs *d*-Elektronen), ist die 18-Elektronen-Regel erfüllt. Wir

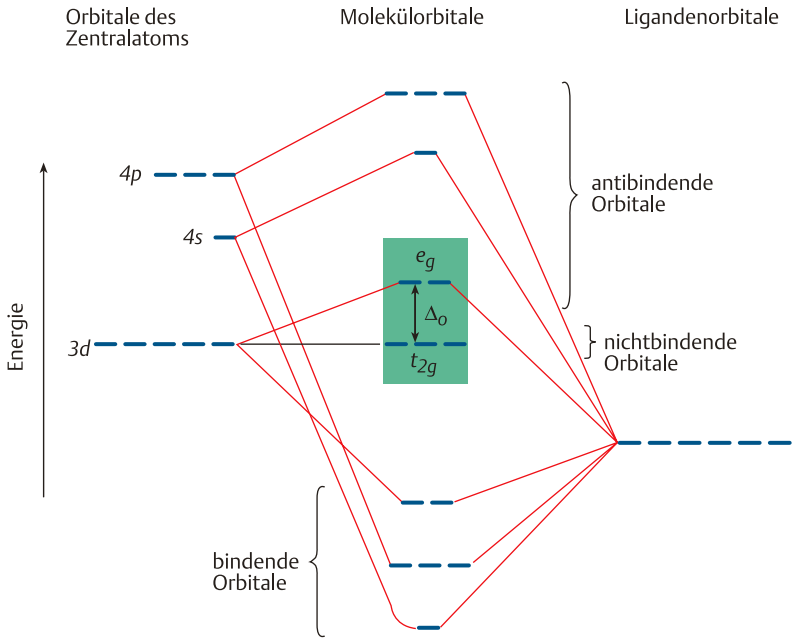


Abb. 30.16 Molekülorbital-Diagramm für einen oktaedrischen Komplex ohne π-Bindungen.

erkennen auch, warum die Regel oft nicht erfüllt wird: ob die nichtbindenden t_{2g}-Orbitale besetzt sind oder nicht, macht kaum einen Unterschied aus. Die Besetzung der antibindenden e_g-Orbitale führt zu einer Verminderung der Stabilität. Diese Stabilitätsverminderung ist oft gering genug, um toleriert zu werden; sie erklärt aber, warum zum Beispiel oktaedrische Cobalt(II)-Komplexe (d^7) weniger stabil sind als Cobalt(III)-Komplexe (d^6) und warum oktaedrische Komplexe bei den *d*-elektronenreichen Elementen am Ende des *d*-Blocks relativ selten sind.

Eine zusätzliche Stabilisierung kann durch π-Bindungen eintreten, die durch Wechselwirkung von *p*-Orbitalen der Liganden mit *d*-Orbitalen des Zentralatoms entstehen ($p\pi$-$d\pi$-Bindungen, Abb. 30.17). In einem oktaedrischen Komplex sind die t_{2g}-Orbitale genau richtig orientiert, um solche Wechselwirkungen einzugehen. Wie bei einer π-Bindung aus zwei *p*-Orbitalen (Abb. 9.13b, S. 137) ergibt sich bei einer $p\pi$-$d\pi$-Bindung ein bindendes π-Orbital, das energetisch unter dem Niveau des t_{2g}-Orbitals liegt, und ein antibindendes π^*-Orbital, das darüber liegt. Die Besetzung des π-Orbitals kann mit einem Elektronenpaar aus einem besetzten *p*-Orbital des Liganden erfolgen; das *d*-Orbital des Zentralatoms muss dann unbesetzt sein. Umgekehrt ist auch die Besetzung aus einem besetzten *d*-Orbital und einem unbesetzten *p*-Orbital möglich.

Die Anwendung der Molekülorbital-Theorie auf tetraedrische oder quadratisch-planare Komplexe ist etwas komplizierter. Auch in diesen Fällen kommt man zu Energieterm-Aufspaltungen, die den Diagrammen von Abb. 30.14 entsprechen.

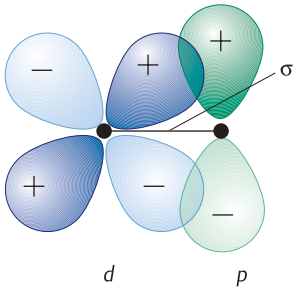


Abb. 30.17 Überlappung eines *p*-Orbitals mit einem *d*-Orbital zu einer $p\pi$–$d\pi$-Bindung.

Für oktaedrische Komplexe eines gegebenen Metall-Ions hängt der Betrag des **Aufspaltungsparameters** Δ_o von den Liganden ab. Für die Elektronenkonfiguration bestimmter Komplexe ist der Wert von Δ_o maßgeblich.

Bei oktaedrischen Komplexen von Übergangsmetall-Ionen mit einem, zwei oder drei *d*-Elektronen (d^1-, d^2- oder d^3-Ionen) kommt je nur eine Elektronenkonfiguration in Betracht, unabhängig vom Betrag von Δ_o. Die *d*-Elektronen besetzen die t_{2g}-Orbitale einzeln mit parallelem Spin. Dagegen haben Komplexe

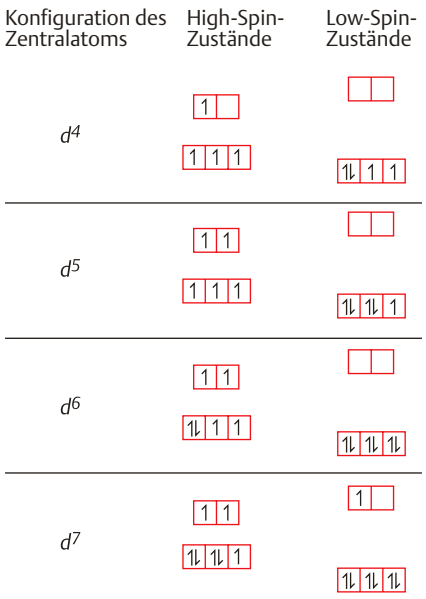


Abb. 30.18 Verteilung der Elektronen in oktaedrischen High-Spin- und Low-Spin-Komplexen für d^4-, d^5-, d^6- und d^7-Metall-Ionen.

Für High-Spin-Komplexe gilt:
$\Delta_o < P$

Für Low-Spin-Komplexe gilt:
$\Delta_o > P$

von Metall-Ionen mit vier, fünf, sechs oder sieben *d*-Elektronen jeweils zwei mögliche Elektronenkonfigurationen zur Auswahl (Abb. 30.18).

Im Falle eines oktaedrischen Komplexes eines d^4-Ions kann das vierte Elektron eines der energetisch höher liegenden e_g-Orbitale besetzen oder es kann sich mit einem der schon vorhandenen drei Elektronen in einem t_{2g}-Orbital paaren. Im ersten Fall ergibt sich eine Konfiguration mit vier ungepaarten Elektronen; man spricht von einem **High-Spin**-Zustand. Im zweiten Fall sind nur zwei ungepaarte Elektronen vorhanden, man spricht von einem **Low-Spin**-Zustand. Welche der beiden Konfigurationen angenommen wird, hängt davon ab, welche energetisch günstiger ist.

Um zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin in das gleiche Orbital zu bringen, muss deren gegenseitige Abstoßung überwunden werden: es muss ein gewisser Energiebetrag, die **Spinpaarungsenergie** *P*, aufgebracht werden (wegen der Spinpaarungsenergie werden entartete Orbitale immer zunächst einfach besetzt: Hund-Regel). Wenn Δ_o kleiner als *P* ist, ist es günstiger, wenn das vierte Elektron eines der e_g-Orbitale besetzt und keine Spinpaarung auftritt. Umgekehrt ist es günstiger, Elektronen zu paaren und die e_g-Orbitale unbesetzt zu lassen, wenn Δ_o größer als *P* ist.

Ob ein High-Spin- oder ein Low-Spin-Komplex entsteht, hängt somit von der relativen Größe der Energiebeträge Δ_0 und *P* ab. Der Wert für *P* liegt im Allgemeinen in der Größenordnung von 200 kJ/mol und hängt vom Metall-Ion ab. Der Wert Δ_o ist von Komplex zu Komplex verschieden und hängt wesentlich von der Natur der Liganden ab.

Die Schlussfolgerung gilt auch für Komplexe von d^5-, d^6- und d^7-Ionen. Für Komplexe von d^8-Ionen gibt es keine Wahl zwischen High- und Low-Spin-Zustand; die einzige in Betracht kommende Konfiguration hat sechs gepaarte Elektronen in den t_{2g}-Orbitalen und zwei ungepaarte Elektronen in den e_g-Orbitalen. Entsprechend gibt es auch für Komplexe von d^9- und d^{10}-Ionen je nur eine mögliche Konfiguration.

Werte für Δ_o können durch Messung der Absorptionsspektren der Komplexe erhalten werden. Im Falle des Komplexes $[Ti(OH_2)_6]^{3+}$ ist im Grundzustand nur ein Elektron in einem der t_{2g}-Orbitale vorhanden. Durch Zufuhr von Energie, die dem Betrag von Δ_o entspricht, kann das Elektron angeregt werden und in ein e_g-Orbital überwechseln. Anregungen dieser Art können durch Absorption von Licht zustande kommen. Das $[Ti(OH_2)_6]^{3+}$ zeigt ein Maximum der Lichtabsorption bei einer Wellenlänge von 490 nm; das entspricht einem Wert Δ_o = 243 kJ/mol. Das absorbierte Licht ist blaugrün. Rotes und violettes Licht werden nicht absorbiert, was dem Komplex seine rot-violette Farbe verleiht.

Allgemein ergibt der Austausch von Liganden an einem gegebenen Metall-Ion eine Änderung der Energiedifferenz Δ_o und damit veränderte Bedingungen für die Lichtabsorption. In vielen Fällen beobachtet man auffällige Farbänderungen, wenn Liganden eines Komplexes durch andere ersetzt werden.

In der **spektrochemischen Serie** werden die Liganden nach der Größe des von ihnen verursachten Δ_o-Wertes eingereiht. Nach den experimentell gemessenen Spektren vieler Komplexe wird die gleiche Reihenfolge bei Komplexen aller Übergangsmetalle überwiegend eingehalten; nur zwischen Liganden, die in der Serie nahe beieinanderstehen, gibt es gelegentlich Umkehrungen in der Reihenfolge. Die spektrochemische Serie für häufig verwendete Liganden ist nebenstehend aufgeführt.

30

Spektrochemische Serie:

$I^- < Br^- < Cl^- < F^- < OH^- < C_2O_4^- < H_2O < NH_3 < en < NO_2^- < H^- < CN^- < CO$

Halogenid-Ionen verursachen in der Regel nur geringe Aufspaltungen der *d*-Orbitalterme, und Halogenido-Komplexe haben meist High-Spin-Konfiguration. Das Cyanid-Ion, das am anderen Ende der Serie steht, induziert große Δ_o-Werte. Cyanido-Komplexe haben meist Low-Spin-Konfiguration.

Ein gegebener Ligand bringt aber nicht immer Komplexe der gleichen Spin-Art mit sich. Zum Beispiel hat das Hexammineisen(II)-Ion eine High-Spin-Konfiguration, aber das isoelektronische Hexammincobalt(III)-Ion eine Low-Spin-Konfiguration.

Für jedes Metall-Ion gibt es einen Punkt in der Serie, bei dem der Wechsel von High-Spin-erzeugenden zu Low-Spin-erzeugenden Liganden eintritt. Zum Beispiel sind Cobalt(II)-Komplexe mit Ammoniak oder 1,2-Diaminoethan High-Spin-Komplexe und solche mit Nitrit- oder Cyanid-Ionen Low-Spin-Komplexe. Die Stelle, an der in der Serie der Wechsel von High-Spin- nach Low-Spin-erzeugenden Komplexen erfolgt, hängt von der Spinpaarungsenergie P des Metall-Ions und vom Wert Δ_o des betreffenden Komplexes ab.

Wenn in einem Komplex die Spinpaarungsenergie ein wenig kleiner als Δ_o ist, beobachtet man einen „Spin-Crossover". Bei tiefen Temperaturen liegt ein Low-Spin-Zustand vor. Oberhalb einer Umwandlungstemperatur trägt die thermische Energie zur Anregung der Elektronen bei, und der High-Spin-Zustand ist dann stabiler. Fe(II)-Komplexe (d^6) mit organischen heterocyclischen Molekülen als Liganden zeigen diese Erscheinung (vgl. S. 538; sechs heterocyclische Moleküle über ihre N-Atome an das Fe-Atom gebunden). Da sich die magnetischen und optischen Eigenschaften beider Zustände erheblich unterscheiden, sind solche Materialien für technische Anwendungen interessant.

Bei **tetraedrischen Komplexen** haben die zwei e-Orbitale niedrigere Orbitalenergien als die drei t_2-Orbitale (Abb. 30.14, S. 488). Für Komplexe mit d^1- und d^2-Ionen kommt jeweils nur eine Elektronenkonfiguration mit einfach besetzten e-Orbitalen in Betracht. Für ein d^3-Ion (Abb. 30.19a) ist ebenso wie für ein d^4-, d^5- oder d^6-Ion jeweils ein High-Spin- und ein Low-Spin-Zustand denkbar. Tatsächlich kennt man jedoch bei tetraedrischen Komplexen nur High-Spin-Komplexe.

In einem tetraedrischen Komplex ist die Energiedifferenz Δ_t zwischen den t_2- und e-Orbitalen relativ gering, nämlich etwa halb so groß wie Δ_o. Deshalb gilt für alle tetraedrischen Komplexe $\Delta_t < P$. Wenn eine Alternative besteht, ist der Komplex mit ungepaarten Elektronen deshalb immer günstiger.

Quadratisch-planare Komplexe treten bei d^8-Ionen auf. Für diese ist ein High-Spin- und ein Low-Spin-Zustand denkbar (Abb. 30.19b). Tatsächlich kennt man nur quadratische Komplexe mit Low-Spin-Konfiguration; da alle Elektronen gepaart sind, sind diese Komplexe diamagnetisch. Der Energieunterschied zwischen dem energetisch höchsten Orbital und dem energetisch darunter liegenden Orbital ist zu groß um eine High-Spin-Konfiguration zu ermöglichen. Für quadratische Komplexe von d^7-Ionen gilt das Gleiche; sie unterscheiden sich nur darin, dass im höchsten besetzten Orbital nur ein Elektron vorhanden ist.

π-Komplexe sind eine besondere Art von Komplex-Verbindungen, bei denen die Bindung über die Elektronen eines π-Bindungssystems des Liganden vermittelt wird. Besonders zu nennen sind Verbindungen mit der Cyclopentadienid-Gruppe als Liganden. Im Cyclopentadienid-Anion, $C_5H_5^-$, verfügen die fünf C-Atome des planaren Ringmoleküls über ein delokalisiertes π-Bindungssystem mit sechs Elektronen (vgl. Abschnitt 9.6, S. 142, und S. 517). Diese π-Elektronen treten in Wechselwirkung mit unbesetzten d-Orbitalen eines Metall-Atoms, wobei sich das Metall-Atom genau über der Ringmitte befindet. Eine besonders stabile Verbindung ist Ferrocen, $Fe(C_5H_5)_2$; es ist diamagnetisch und kann bis über 500 °C erhitzt werden ohne sich zu zersetzen. Das Fe-Atom befindet sich genau zwischen den beiden parallelen C_5H_5-Ringen. Verbindungen mit dieser Art von Aufbau werden auch Sandwich-Komplexe genannt. Ein anderer stabiler π-Sandwich-Komplex ist das Dibenzolchrom, $Cr(C_6H_6)_2$, in welchem zwei Benzol-Moleküle (S. 141, 502) mit ihren π-Elektronen an das Chrom-Atom gebunden sind. Die Ringe müssen nicht parallel sein, wie das Beispiel $(C_5H_5)_2TiCl_2$ zeigt.

Fe^{2+} und Cr(0) haben die Elektronenkonfiguration d^6. Im $Fe(C_5H_5)_2$ und $Cr(C_6H_6)_2$ tritt das Metall-Atom in Wechselwirkung mit zweimal sechs π-Elektronen der Liganden. Zusammen ergibt das 18 Elektronen pro Komplex-Molekül. Im $(C_5H_5)_2TiCl_2$ sind es 16 Elektronen; die 18-Elektronen-Regel ist in diesem Fall nicht erfüllt.

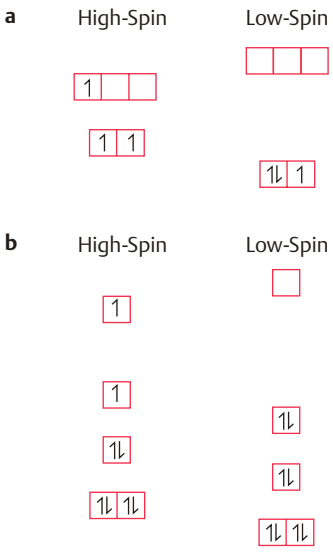
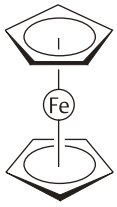
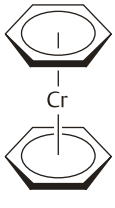


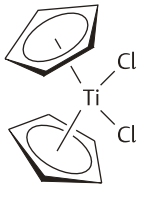
Abb. 30.19 Verteilung der *d*-Elektronen in High-Spin- und Low-Spin-Zuständen.
a in einem tetraedrischen Komplex eines d^3-Ions
b in einem quadratisch-planaren Komplex eines d^8-Ions



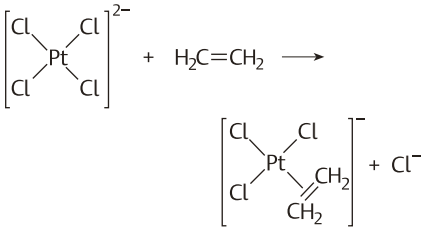
Ferrocen (Dicyclopentadienido-eisen; die Fünfecke symbolisieren $C_5H_5^-$-Ionen, die Kreise stehen für die je 6 delokalisierten π-Elektronen)



Dibenzolchrom



Dichloridodicyclopentadienidotitan



Auch einfache Moleküle mit π-Bindungen wie zum Beispiel Alkene (Kohlenwasserstoffe mit C=C-Doppelbindungen) können über ihre π-Elektronen an Übergangsmetall-Atome gebunden werden. Die älteste bekannte Verbindung dieser Art enthält das Ion $[(C_2H_4)PtCl_3]^-$, das beim Einleiten von Ethen (C_2H_4) in eine wässrige $K_2[PtCl_4]$-Lösung entsteht. Komplexe dieser Art spielen eine Rolle als Zwischenstufen bei Reaktionen, bei denen Alkene im Beisein von katalytisch wirkenden Übergangsmetallverbindungen umgesetzt werden (z. B. bei der Ziegler-Natta-Polymerisation, S. 549).

Übungsaufgaben

(Lösungen s. S. 656)

30.1 Welche Oxidationszahl hat das Zentralatom in folgenden Komplexen?

a. $[Co(NO_2)_6]^{3-}$
b. $[Au(CN)_4]^-$
c. $[V(CO)_6]$
d. $[Co(NH_3)_4Br_2]^+$
e. $[Co(en)Cl_4]^{2-}$
f. $[Fe(H_2O)_2Cl_4]^-$
g. $[Ni(CO)_4]$
h. $[PdCl_6]^{2-}$

30.2 Welche Ionenladung hat ein Komplex aus:

a. Ag^+ und 2 NH_3
b. Co^{2+} und 3 $C_2O_4^{2-}$
c. Au^+ und 2 CN^-
d. Pt^{4+}, 3 H_2O und 3 Br^-
e. Hg^{2+} und 4 Cl^-
f. Cr und 6 CO

30.3 Geben Sie die Formeln für folgende Verbindungen an:

a. Zink-hexachloridoplatinat(IV)
b. Kalium-tetracyanidoniccolat(0)
c. Tetramminchloridonitrito-κ*N*-cobalt(III)-sulfat
d. Kalium-tetrabromidoaurat(III)
e. Natrium-tetracyanidodioxidorhenat(V)
f. Tetramminplatin(II)-ammintrichloridoplatinat(II)
g. Tetrammindithiocyanato-κ*S*-chrom(III)-diammintetrathiocyanato-κ*S*-chromat(III)
h. Natrium-dithiosulfatoargentat(3–)
i. Kalium-aquapentachloridorhodat(III)
j. Tetramminkupfer(2+)-hexachloridochromat(3–)

30.4 Geben Sie die Namen für folgende Komplexe an:

a. $K_4[Ni(CN)_4]$
b. $K_2[Ni(CN)_4]$
c. $(NH_4)_2[Fe(H_2O)Cl_5]$
d. $[Cu(NH_3)_4][PtCl_4]$
e. $[Ir(NH_3)_5(ONO)]Cl_2$
f. $[Co(NO)(CO)_3]$
g. $[Co(en)_2(SCN)Cl]Cl$
h. $[Co(NH_3)_6]_4[Co(NO_2)_6]_3$
i. $Na[Au(CN)_2]$

30.5 Berechnen Sie die Komplexzerfallskonstante für das $[Al(OH)_4]^-$-Ion aus folgenden Daten:

$3\,e^- + [Al(OH)_4]^- \rightleftarrows Al + 4OH^-$ $\quad E^0 = -2{,}328\,V$
$3\,e^- + Al^{3+} \rightleftarrows Al$ $\quad E^0 = -1{,}662V$

30.6 Bei Zusatz einer Lösung von Kaliumhexacyanidoferrat(II) zu $Fe^{3+}(aq)$ fällt ein Niederschlag von Kalium-eisen(III)-hexacyanidoferrat(II) aus, genannt Berliner Blau. Der gleiche Niederschlag entsteht bei Zusatz einer Lösung von Kaliumhexacyanidoferrat(III) zu $Fe^{2+}(aq)$. Welche Formel hat Berliner Blau?

30.7 Zwei Verbindungen haben die gleiche empirische Formel $Co(NH_3)_3(H_2O)_2ClBr_2$.
In einem Exsikkator verliert ein Mol der Verbindung A leicht ein Mol Wasser, Verbindung B jedoch nicht. Die elektrische Leitfähigkeit einer wässrigen Lösung von A entspricht einer Verbindung mit zwei Ionen pro Formeleinheit; die Leitfähigkeit einer Lösung von B entspricht einer Verbindung mit drei Ionen pro Formeleinheit. Zusatz einer Lösung von Silbernitrat fällt aus einer Lösung von 1 mol A 1 mol Silberbromid aus, aus einer Lösung von 1 mol B 2 mol Silberbromid.

a. Welche Formeln haben A und B?
b. Um welche Art von Isomeren handelt es sich?

30.8 Geben Sie Formeln an für:

a. ein Ionisierungsisomeres von $[Co(NH_3)_5(NO_3)]SO_4$
b. ein Bindungsisomeres von $[Mo(CO)_5(SCN)]$
c. ein Koordinationsisomeres von $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$
d. ein Hydratisomeres von $[Co(en)_2(H_2O)_2]Br_3$

30.9 Geben Sie alle möglichen Isomeren für $[Pt(NH_3)_4][PtCl_6]$ an.

30.10 Zeichnen Sie Strukturbilder für die vier Stereoisomeren von $[Pt(en)(NO_2)_2Cl_2]$.

30.11 Zeichnen Sie Strukturbilder für alle Stereoisomeren der folgenden Verbindungen. Py steht für Pyridin (C_5H_5N), einen einzähnigen Liganden.

a. $[Pt(NH_3)(Py)ClBr]$, quadratisch
b. $[Pt(NH_3)(Py)Cl_2]$, quadratisch
c. $[Pt(Py)_2Cl_2]$, quadratisch
d. $[Co(Py)_2Cl_2]$, tetraedrisch

30.12 Zeichnen Sie Strukturbilder für alle Stereoisomeren der folgenden oktaedrischen Komplexe. Geben Sie an, welche Diastereomere und welche Enantiomere sind.

a. $[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]^-$
b. $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$
c. $[Co(en)(NH_3)_2Cl_2]^+$
d. $[Co(en)Cl_4]^-$
e. $[Co(en)_2ClBr]^+$
f. $[Cr(NH_3)_2(C_2O_4)_2]^-$
g. $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$

30.13 Der Komplex $[Ni(CN)_4]^{2-}$ ist quadratisch und der Komplex $[NiCl_4]^{2-}$ ist tetraedrisch. Nehmen Sie Abb. 30.19 zu Hilfe, um anzugeben, wie viele ungepaarte Elektronen jeder der Komplexe hat.

30.14 Die oktaedrischen Komplexe $[Fe(CN)_6]^{3-}$ und $[FeF_6]^{3-}$ haben ein bzw. fünf ungepaarte Elektronen. Wie kann man das erklären?

30.15 Für den High-Spin-Komplex $[Mn(OH_2)_6]^{3+}$ ist $\Delta_o \approx 250$ kJ/mol. Für den Low-Spin-Komplex $[Mn(CN)_6]^{3-}$ ist $\Delta_o \approx 460$ kJ/mol.

a. Welche Aussage kann man über die Spinpaarungsenergie *P* für Mn^{3+} machen?
b. Müsste $[Mn(C_2O_4)_3]^{3-}$ ein High- oder Low-Spin-Komplex sein?

30.16 Die Spinpaarungsenergie *P* für das Fe^{2+}-Ion beträgt etwa 210 kJ/mol. Die Δ_o-Werte für $[Fe(OH_2)_6]^{2+}$ und $[Fe(CN)_6]^{4-}$ sind etwa 120 bzw. 390 kJ/mol.

a. Handelt es sich um High- oder Low-Spin-Komplexe?
b. Zeichnen Sie *d*-Orbital-Aufspaltungsdiagramme für beide.

30.17 Zeichnen Sie *d*-Orbital-Aufspaltungsdiagramme für oktaedrische High-Spin- und Low-Spin-Komplexe von:

a. Zn^{2+}
b. Cr^{2+}
c. Cr^{3+}
d. Fe^{2+}
e. Fe^{3+}
f. Ni^{2+}
g. Cu^{+}
h. Cu^{2+}

30.18 Zeichnen Sie *d*-Orbital-Aufspaltungsdiagramme für $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ und $[Co(NH_3)_6]^{3+}$. Die zugehörigen Δ_o-Werte sind 120 bzw. 270 kJ/mol. Die Spinpaarungsenergie ist etwa 270 kJ/mol für Co^{2+} und 210 kJ/mol für Co^{3+}.

31 Organische Chemie Teil I: Kohlenwasserstoffe

Übersicht

31.1 Alkane · *495*
31.2 Alkene · *500*
31.3 Alkine · *502*
31.4 Arene · *502*
31.5 Reaktionen der Kohlenwasserstoffe. Radikalische Substitution. Addition · *504*
31.6 Cycloaddition und die Bedeutung der Orbitalsymmetrie für chemische Reaktionen · *506*
31.7 Reaktionen von Arenen. Elektrophile Substitution · *507*
31.8 Nucleophile Substitution an Aromaten · *510*

Übungsaufgaben · *511*

Schlüsselworte (s. Glossar)

Kohlenwasserstoffe
Alkane
Homologe Reihe
Alkyl-Gruppe

Konstitutionsisomere
primäres, sekundäres, tertiäres C-Atom
Isomerisierung
Crack-Prozess

Cycloalkane

Bicyclische Verbindungen
Spirane
Kondensierte Ringsysteme
Konformation
Konformationsisomere (Konformere)
Boot- und Sessel-Form
Newman-Projektion

Zusammenfassung

Kohlenwasserstoffe sind Verbindungen, die nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen. In *Alkanen* (*Paraffinen*) sind alle C—C-Bindungen Einfachbindungen. Offenkettige Alkane haben die allgemeine Formel C_nH_{2n+2}; *Cycloalkane* mit der allgemeinen Formel C_nH_{2n} sind zu einem Ring geschlossen. Die Zahl der *Konstitutionsisomeren* nimmt mit zunehmender Anzahl von C-Atomen stark zu. *Konformationsisomere* unterscheiden sich in der Art, wie Atomgruppen um C—C-Bindungen gegenseitig verdreht sind. Ein *Alken-Molekül* (*Olefin-Molekül*) enthält eine C=C-Doppelbindung und hat die allgemeine Formel C_nH_{2n}. Bei Alkenen können *Stereoisomere* (*cis-trans*-oder *E/Z*-Isomere) auftreten. Ein *Alkin-Molekül* enthält eine C≡C-Dreifachbindung und hat die allgemeine Formel C_nH_{2n-2}. Die Strukturen von *Arenen* (aromatische Kohlenwasserstoffe) leiten sich vom Benzol (C_6H_6) ab. Im Benzol-Molekül sind sechs C-Atome ringförmig durch σ-Bindungen und durch ein delokalisiertes π-Bindungssystem verknüpft.

Alkane, Alkene und Arene werden bei der *Raffination von Erdöl* gewonnen. Im Steinkohlenteer, der bei der Verkokung von Steinkohle anfällt, sind zahlreiche aromatische Kohlenwasserstoffe enthalten.

Der Ersatz eines Wasserstoff-Atoms in einem Kohlenwasserstoff-Molekül durch ein anderes Atom oder durch eine Atomgruppe wird *Substitutionsreaktion* genannt. Bei Alkanen verlaufen viele Substitutionsreaktionen über einen *radikalischen Reaktionsmechanismus. Additionsreaktionen* sind charakteristisch für Alkene und Alkine. Wenn sie nach dem Mechanismus der *elektrophilen Addition* verlaufen, erfüllen sie die *Markovnikov-Regel*, nach welcher sich das Produkt der Addition an ein unsymmetrisches Reagenz voraussagen lässt. Die *Diels-Alder*-Reaktion ist eine *Cycloaddition* eines Alkens oder Alkins mit einem 1,3-Dien, bei der eine cyclische Verbindung entsteht. Es handelt sich um eine *pericyclische* Reaktion, deren stereochemischer Ablauf mit der Grenz-Molekül-Orbital-Theorie verstanden werden kann. Die *elektrophile Substitutionsreaktion* ist charakteristisch für Arene. Die Position eines neuen Substituenten am Benzol-Ring wird dabei von bereits vorhandenen Substituenten über den *induktiven* (*I*) und den *mesomeren* (*M*) Effekt gesteuert.

Der von Berzelius (1807) geprägte Begriff „organische Chemie“ brachte den Glauben zum Ausdruck, Stoffe tierischen und pflanzlichen Ursprungs seien prinzipiell andersartig als solche der unbelebten Natur. Dass organische Substanzen nur von Lebewesen synthetisiert werden können, wurde von Wöhler (1828) widerlegt. Durch Erhitzen des anorganischen Salzes Ammoniumcyanat gelang ihm die Synthese von Harnstoff, einem Stoffwechselprodukt des tierischen Organismus. Inzwischen ist nicht nur eine große Zahl von organischen Naturstoffen künstlich hergestellt worden, sondern auch zahllose verwandte Verbindungen, die in der Natur nicht vorkommen. All diese Verbindungen enthalten Kohlenstoff. Unter organischer Chemie versteht man daher heute die Chemie der Kohlenstoff-Verbindungen. Allerdings werden einige traditionell als anorganisch klassifizierte Kohlenstoff-Verbindungen wie Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Carbonate, Cyanide und Carbide weiterhin nicht der organischen Chemie zugerechnet, und die organische Chemie ist besser als die Chemie der Kohlenwasserstoffe und ihrer Derivate aufzufassen. Kohlenwasserstoffe sind Verbindungen, die nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten.

Vom Kohlenstoff sind über zehn Millionen Verbindungen bekannt und somit mehr als von allen anderen Elementen zusammengenommen, ausgenommen

Gesellschaft Deutscher Chemiker

Jöns Jakob von Berzelius
* 1779 Väversunda/Östergötland
† 1848 Stockholm

Gesellschaft Deutscher Chemiker

Friedrich Wöhler
* 1800 Eschersheim/Hessen
† 1882 Göttingen

Alken
Dien
Polyen
isolierte, konjugierte, kumulierte Doppelbindungen
Cycloaddition

Alkin
Aren (aromatischer Kohlenwasserstoff)
Aryl-Gruppe
Dehydrierende Cyclisierung

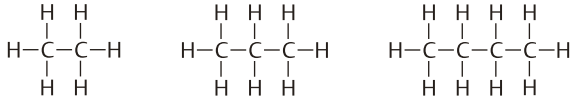
Additionsreaktion
Cycloaddition
Elektrophile Substitution
Nukleophile Substitution

Wasserstoff. Die Sonderstellung des Kohlenstoffs hat mehrere Gründe: jedes Kohlenstoff-Atom kann sich an bis zu vier sehr stabilen kovalenten C—C-Einfachbindungen beteiligen, so dass komplizierte Ketten, Ringe und Gerüste aus C-Atomen aufgebaut werden können; zusätzlich können C=C-Doppel- und C≡C-Dreifachbindungen gebildet werden; auch mit zahlreichen anderen Elementen können stabile kovalente Bindungen geknüpft werden.

31.1 Alkane

Alkane, auch Paraffine oder gesättigte Kohlenwasserstoffe genannt, bestehen nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff und weisen keine Mehrfachbindungen auf. Jedes Kohlenstoff-Atom ist mit vier anderen Atomen verknüpft, die sich in den Ecken eines Tetraeders befinden, dessen Mittelpunkt durch das Kohlenstoff-Atom eingenommen wird. Der einfachste Vertreter ist Methan, CH_4. Es hat einen exakt tetraedrischen Aufbau mit vier gleichen C—H-Bindungen (Länge 109 pm), und jeder H—C—H-Winkel entspricht dem Tetraederwinkel von 109,47° (109° 28′) (Abb. 31.1).

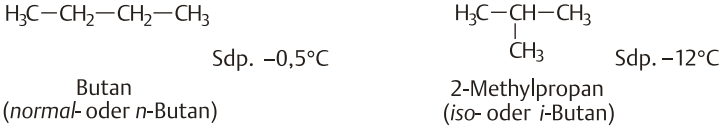
Durch Einfügen von CH_2-Gruppen (Methylen-Gruppen) in die C—H-Bindungen des Methans kann man zu beliebig langen, kettenförmigen Molekülen der allgemeinen Summenformel C_nH_{2n+2} kommen. Sie bilden eine **homologe** Reihe, deren einfachste Vertreter die folgenden sind:



Ethan Propan Butan

Diese Verbindungen werden als unverzweigte oder *normal*-Alkane (***n*-Alkane**) bezeichnet. Die Bindungswinkel liegen immer bei etwa 109° (Abb. 31.2). Die C—C-Bindungen sind wie im Diamant 154 pm lang.

Es gibt nur je eine Verbindung der Summenformel CH_4, C_2H_6 und C_3H_8. Für C_4H_{10} gibt es zwei **Konstitutionsisomere**: Bei gleicher Summenformel gibt es zwei Verbindungen mit unterschiedlicher Konstitution, d. h. mit unterschiedlicher Verknüpfung der Kohlenstoff-Atome miteinander. Die Konstitutionsisomeren unterscheiden sich in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften:



Sdp. –0,5°C

Butan
(*normal*- oder *n*-Butan)

Sdp. –12°C

2-Methylpropan
(*iso*- oder *i*-Butan)

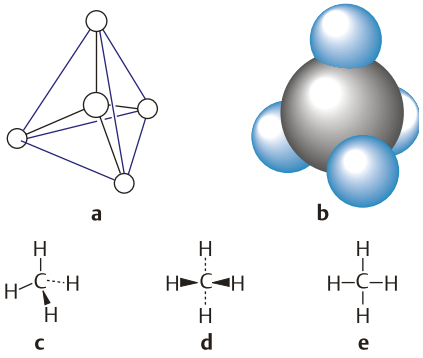


Abb. 31.1 Fünf Darstellungen des Methan-Moleküls. In Bild **a** sind die Bindungslängen, verglichen mit den Atomgrößen, übertrieben lang gezeichnet. In Bild **c** und **d** deuten die punktierten Linien Bindungen an, die hinter die Papierebene weisen und keilförmig gezeichnete Bindungen zeigen nach vorn aus der Papierebene heraus (Keilstrichformeln). Projiziert man die in **d** hinter und vor der Papierebene liegenden H-Atome in die Ebene, so erhält man die vielgebrauchte Projektionsformel **e.**

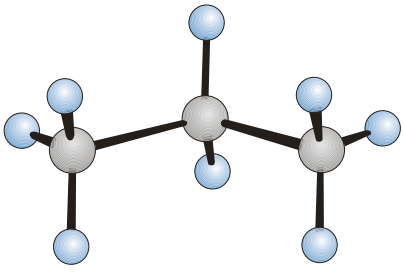
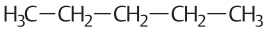
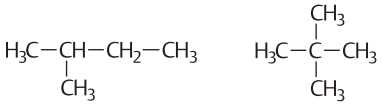


Abb. 31.2 Darstellung der räumlichen Gestalt des Propan-Moleküls.

Für die Verbindungen der Summenformel C_5H_{12} gibt es drei Konstitutionsisomere:



Pentan
(*n*-Pentan)
Sdp. 36°C



2-Methylbutan
(*i*- Pentan)
Sdp. 28°C

2,2-Dimethylpropan
(Neopentan)
Sdp. 9°C

(Die Zweien können hier auch weggelassen werden, da die Bezeichnung trotzdem eindeutig bleibt.)

Die Zahl der möglichen Konstitutionsisomeren steigt mit zunehmender Zahl der C-Atome rasch an. Tab. 31.1 gibt einen Überblick über einige Eigenschaften von unverzweigten Alkanen und über die Anzahl der möglichen Konstitutionsisomeren.

Je nachdem, ob ein Kohlenstoff-Atom an ein, zwei, drei oder vier weitere Kohlenstoff-Atome gebunden ist, wird zwischen *primären* (kurz: 1°), *sekundären* (2°), *tertiären* (3°) und *quartären* (4°) C-Atomen unterschieden.

Nomenklatur. Ab C_5H_{12} werden die Namen der Alkane aus den griechischen Zahlwörtern durch Anfügen der Endung *-an* gebildet. Ein Alkan, dem ein H-Atom fehlt, wird *Alkyl*-Rest genannt; der jeweilige Name richtet sich nach dem Namen des zugehörigen Alkans unter Verwendung der Endung *-yl* anstelle von *-an*. Tab. 31.2 führt häufig vorkommende Alkyl-Reste auf.

Zur Benennung eines **verzweigten Alkans** geht man vom Namen der längsten unverzweigten Kette aus C-Atomen aus, deren C-Atome durchnummeriert werden. Gibt es mehrere Ketten gleicher Länge, ist die Hauptkette diejenige mit den meisten Substituenten. Einzelne Atome oder Atomgruppen, die an die Kohlenstoffatom-Kette gebunden sind, bezeichnet man als Substituenten, außer Wasserstoff. Die Nummern dienen zur Bezeichnung der Verzweigungsatome; als Atom Nummer 1 wird dasjenige gewählt, das die kleinstmöglichen Nummern für das erste Verzweigungsatom ergibt. Gibt es mehrere Möglichkeiten, wird die Kette so nummeriert, dass der Substituent, dessen Anfangsbuchstabe im Alphabet zuerst erscheint an das C-Atom mit der niedrigsten Nummer gebunden wird. Bei Alkyl-Resten ist Atom Nummer 1 dasjenige mit der freien Valenz. Die Namen der daran gebundenen Alkyl-Reste werden in alphabetischer Reihenfolge vorangestellt. Sind mehrere gleiche Alkyl-Reste vorhanden, so wird dies durch ein griechisches Zahlwort angegeben; die Zahlwörter werden bei der alphabetischen Einordnung nicht berücksichtigt. Beispiele:

Tab. 31.2 Einfache Alkyl-Reste.

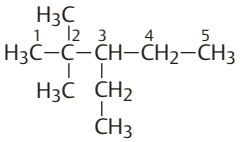
Formel	Name	Abkürzung in Formeln
CH_3	Methyl	Me
C_2H_5	Ethyl	Et
C_3H_7	Propyl	Pr* (*n*-Pr)
$CH(CH_3)_2$	*i*-Propyl (*iso*-Propyl)	*i*-Pr*
C_4H_9	Butyl	Bu (*n*-Bu)
$CH_2–CH(CH_3)_2$	2-Methyl-propyl (*i*-Butyl)**	(*i*-Bu)**
$CH(CH_3)–C_2H_5$	1-Methyl-propyl (*sec*-Butyl)	(*sec*-Bu)
$C(CH_3)_3$	*t*-Butyl (*tert*-Butyl)	*t*-Bu
C_nH_{2n+1} beliebiger Rest	Alkyl	R

* Die Abkürzung Pr für Propyl ist insofern unglücklich, als Pr das offizielle Symbol für das Element Praseodym ist.
** unglückliche Bezeichnung, da sie stets zu Verwechslungen mit *sec*-Butyl führt

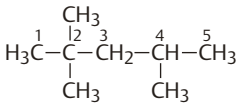
Tab. 31.1 Einige physikalische Eigenschaften unverzweigter Alkane (*n*-Alkane) und die Anzahl der möglichen Konstitutionsisomeren. Die Siedepunkte der verzweigten Isomeren sind immer niedriger als die der *n*-Alkane.

Name	Formel	Smp. °C	Sdp. °C	Dichte der Flüssigkeit* g · cm^{-3}	Anzahl der Konstitutionsisomeren
Methan	CH_4	–183	–161	0,42	1
Ethan	C_2H_6	–183	–89	0,55	1
Propan	C_3H_8	–188	–42	0,58	1
Butan	C_4H_{10}	–138	–0,5	0,60	2
Pentan	C_5H_{12}	–130	+36	0,63	3
Hexan	C_6H_{14}	–95	69	0,66	5
Heptan	C_7H_{16}	–90	98	0,68	9
Octan	C_8H_{18}	–57	126	0,70	18
Nonan	C_9H_{20}	–51	151	0,72	35
Decan	$C_{10}H_{22}$	–30	174	0,73	75
Dodecan	$C_{12}H_{26}$	–10	216	0,75	355
Hexadecan	$C_{16}H_{34}$	+18	287	0,77	10359
Heptadecan	$C_{17}H_{36}$	+22	302	0,78	24894

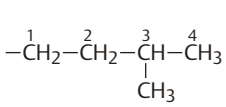
* Beim Siedepunkt bzw. bei 20 °C



3-Ethyl-2,2-dimethylpentan



2,2,4-Trimethylpentan



3-Methylbutyl

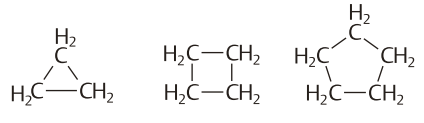
Cycloalkane haben die allgemeine Summenformel C_nH_{2n}. Bei ihnen ist die Kette der Kohlenstoff-Atome zu einem Ring geschlossen. **Nomenklatur:** Dem Namen des offenkettigen Alkans mit gleicher Anzahl von C-Atomen wird das Präfix *Cyclo-* vorangestellt.

Cycloalkane haben ähnliche Eigenschaften wie die Alkane, mit Ausnahme des Cyclopropans und des Cyclobutans, die relativ leicht Reaktionen unter Ringöffnung eingehen. Ursache hierfür ist die Ringspannung, die sich ergibt, weil die Bindungswinkel im drei- bzw. viergliedrigen Ring auf Werte gezwungen werden, die erheblich unter dem Idealwert des vierbindigen Kohlenstoff-Atoms liegen; die Situation ist ähnlich wie beim P_4-Molekül. Der Cyclopropan-Ring kann zum Beispiel mit Wasserstoff in Gegenwart eines Nickel-Katalysators aufgebrochen werden unter Bildung von Propan.

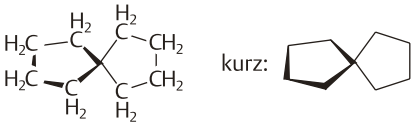
Die Wasserstoff-Atome der Cycloalkane können durch Alkyl-Gruppen substituiert sein. Außerdem können mehrere Cycloalkan-Ringe zusammengeknüpft sein, wobei man folgende Fälle unterscheidet:

- Bei **Spiranen** (Spiroverbindungen) sind zwei Ringe über ein gemeinsames C-Atom verbunden.
- **Bicyclische Ringsysteme** haben zwei gemeinsame C-Atome. Wenn die beiden gemeinsamen Atome direkt miteinander verbunden sind, spricht man auch von *kondensierten* oder *annelierten* Ringsystemen. Darüber hinaus sind noch kompliziertere *polycyclische* Ringsysteme möglich.

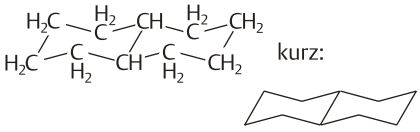
Nomenklatur: Spirane erhalten das Präfix *Spiro-*, gefolgt von der Anzahl der C-Atome jedes Ringes (ohne das gemeinsame C-Atom) in zunehmender Größe in eckigen Klammern, gefolgt vom Namen des Alkans mit der gleichen Gesamtzahl an C-Atomen. Bicyclische Ringsysteme erhalten das Präfix *Bicyclo-*, es folgen in eckigen Klammern drei Ziffern zur Bezeichnung der jeweiligen Anzahl der C-Atome zwischen den Brückenkopfatomen nach abnehmender Größe, gefolgt vom Namen des Alkans mit der gleichen Gesamtzahl an C-Atomen.



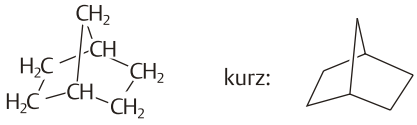
Cyclopropan Cyclobutan Cyclopentan



Spiro[4.4]nonan (ein Spiran)



Bicyclo[4.4.0]decan (Decalin)
(ein anneliertes Ringsystem)



Bicyclo[2.2.1]heptan (Norbornan)
(ein bicyclisches Ringsystem)

31.1.1 Konformation der Alkane und Cycloalkane

Die beiden Methyl-Gruppen im Ethan-Molekül können um die C—C-Bindung gegeneinander verdreht werden. Die räumliche Anordnung von Atomen in einem Molekül in Bezug auf die gegenseitige Verdrehung um eine Einfachbindung bezeichnet man als **Konformation**. Moleküle mit unterschiedlicher Konformation sind *Konformationsisomere* oder *Konformere*. Die Konformation im Ethan-Molekül, bei der die H-Atome der einen CH_3-Gruppe den Lücken zwischen den H-Atomen der anderen CH_3-Gruppe genau gegenüberstehen, ist energetisch begünstigt; man nennt sie die *gestaffelte* Konformation. Die Konformation, bei der die H-Atome der beiden CH_3-Gruppen einander genau gegenüberstehen, heißt *ekliptisch*; sie ist etwa 13 kJ/mol energiereicher als die gestaffelte Anordnung (Abb. 31.3). Um von einer gestaffelten Konformation zur nächsten gestaffelten Konformation zu kommen (gegenseitige Verdrehung der CH_3-Gruppen um 120°), muss daher eine Aktivierungsenergie von 13 kJ/mol überwunden werden; die normale thermische Energie (bei 20 °C) reicht hierzu aus. Weil diese Rotation um die C—C-Bindung bei Raumtemperatur ständig stattfindet, spricht man mitunter von einer freien Drehbarkeit um die C—C-Bindung, obwohl in Wirklichkeit die Rotation behindert ist und die Mehrzahl der Ethan-Moleküle in der gestaffelten Konformation vorliegt.

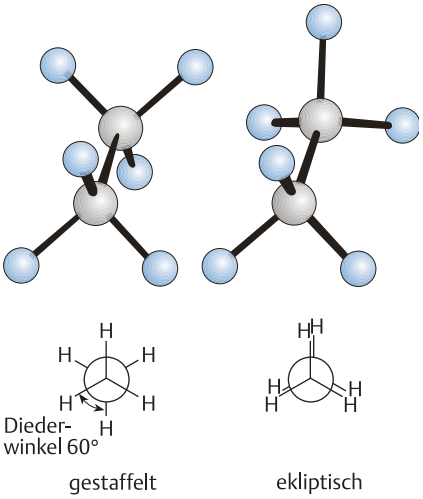
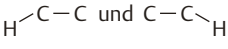
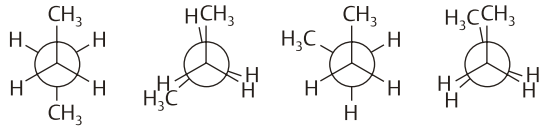


Abb. 31.3 Die gestaffelte und die ekliptische Konformation des Ethans. Untere Reihe: Newman-Projektionsformeln (Blick entlang der C—C-Bindung), bei denen der für die Konformationen charakteristische Diederwinkel erkennbar ist (Diederwinkel = Winkel zwischen zwei Ebenen, hier



).

deutsch	englisch
gestaffelt	staggered
ekliptisch	eclipsed
Sessel-Konformation	chair conformation
Wannen-Konformation	boat conformation
Briefumschlag-Konformation	envelope conformation
isomer	isomeric
das Isomere (auch: das Isomer)	the isomer
Diederwinkel (keinesfalls: Dihedralwinkel)	dihedral angle



	gestaffelt	teilweise verdeckt	windschief (gauche)	ekliptisch	
Diederwinkel:	180°	120°	60°	0°	
Relative Energie:	0	15	3	18	kJ/mol

Abb. 31.4 Konformationen beim Butan. Die gestaffelte Konformation ist energetisch bevorzugt.

Cyclopentan

Auch bei anderen Alkanen wird die gestaffelte Konformation immer bevorzugt, es gibt dafür jedoch mehrere Möglichkeiten. Die günstigste davon ist diejenige, bei der die größten Atomgruppen möglichst weit voneinander entfernt sind, d. h. einen Diederwinkel von 180° bilden (Abb. 31.4).

Der Ring des Cyclopentan-Moleküls ist nicht exakt planar, obwohl die Winkel im Fünfeck (108°) fast dem idealen C—C—C-Bindungswinkel von 109,47° entsprechen. Bei einem planaren Cyclopentan-Molekül stünden alle H-Atome ekliptisch zueinander; um dieser ungünstigen Situation auszuweichen, wird eine CH_2-Gruppe etwas aus der Ebene herausgedreht, und es resultiert die sogenannte Briefumschlag-Konformation, bei der sich vier C-Atome in einer Ebene befinden, das fünfte jedoch nicht. Durch ständiges Umklappen wechseln sich die herausgedrehten CH_2-Gruppen ab.

Ein spannungsfreier Cyclohexan-Ring kann nicht eben sein, da in einem ebenen, sechsgliedrigen Ring die Bindungswinkel 120° betragen müssten. Das Cyclohexan-Molekül kann entweder eine *Sessel*-Konformation, eine *Twist*-Konformation oder eine *Boot*- (oder *Wannen*-)Konformation annehmen. Die Sessel-Form ist von allen dreien die stabilste Konformation, nur bei ihr stehen alle Atomgruppen genau gestaffelt zueinander (Abb. 31.5). Durch Verdrehung um die C—C-Bindungen können die Konformationen ineinander überführt werden. Außerdem kann eine Sessel-Konformation in eine zweite Sessel-Konformation übergehen, wobei alle H-Atome aus axialen Positionen in äquatoriale Positionen überführt werden und umgekehrt. Dieser Platzwechsel spielt dann eine Rolle, wenn ein oder mehrere Substituenten an den Cyclohexan-Ring gebunden sind (Abb. 31.5). Die bevorzugte und damit im chemischen Gleichgewicht über-

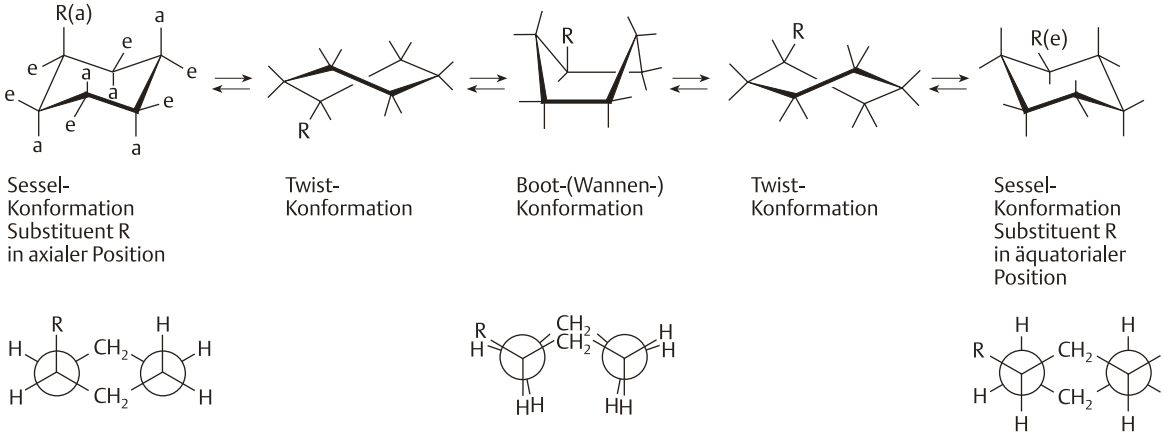


Abb. 31.5 Sessel-, Twist- und Boot-Konformation des Cyclohexans. Für die am Sesselring gebundenen Atome gibt es je sechs *axiale* (a) und sechs *äquatoriale* (e) Positionen, die durch Umklappen des Rings ineinander überführt werden. Die Blickrichtung der Newman-Projektionen verläuft parallel zu der jeweils stark hervorgehobenen Bindung.
R steht für einen beliebigen Substituenten wie z. B. die Methyl-Gruppe.

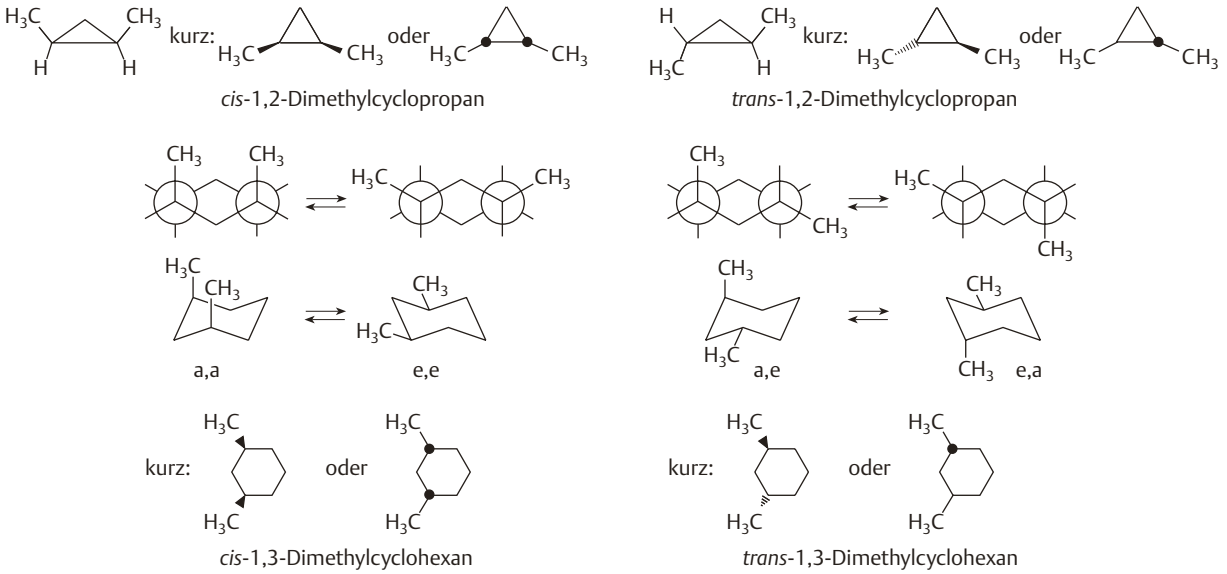


Abb. 31.6 Stereoisomere von 1,2-Dimethylcyclopropan (oben) und von 1,3-Dimethylcyclohexan (Mitte und unten). Bei den *cis*-Isomeren stehen die Substituenten auf der gleichen Seite, bei den *trans*-Isomeren auf entgegengesetzten Seiten des Ringgerüsts. In den Kurzformeln werden zum Beobachter weisende Substituenten durch einen Keil oder Punkt hervorgehoben.

wiegende Konformation ist die Sessel-Konformation mit dem größten Substituenten in äquatorialer Position.

Bei den Cycloalkanen sind nicht nur Konstitutionsisomere möglich, indem sich Substituenten an verschiedenen Ringatomen befinden können. Zusätzlich treten auch noch Stereoisomere auf, weil die Substituenten Positionen auf verschiedenen Seiten des Ringes einnehmen können (Abb. 31.6). Auch bei kondensierten Ringsystemen gibt es deshalb Stereoisomere (Abb. 31.7). Stereoisomere Verbindungen sind allgemein solche, die sich bei gleicher Konstitutionsformel durch ihren räumlichen Aufbau unterscheiden. Sofern sie keine Enantiomeren sind (Abschnitt 33.1, S. 542), weisen sie unterschiedliche physikalische und chemische Eigenschaften auf. Bei den Formeln in Abb. 31.6 und Abb. 31.7 sind die C- und H-Atome der Cyclohexan-Ringe nicht ausgeschrieben; bei dieser üblichen Schreibweise steht jede Ringecke für ein C-Atom, die H-Atome muss man sich dazudenken.

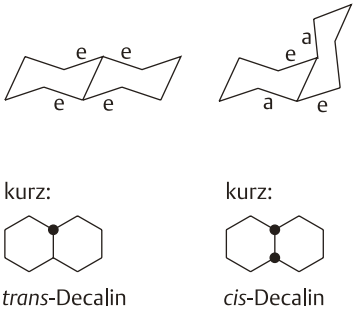


Abb. 31.7 Stereoisomere von Verbindungen mit kondensierten Ringen am Beispiel des Decalins ($C_{10}H_{18}$, Bicyclo[4.4.0]decan, Decahydronaphthalin).

31.1.2 Gewinnung von Alkanen und Cycloalkanen

Erdgas enthält vorwiegend die Alkane Methan bis Butan. Erdöl ist ein Gemisch zahlreicher Alkane und Cycloalkane sowie weiterer Verbindungen (Benzol, organische Schwefel-Verbindungen u. a.); seine Zusammensetzung ist je nach Herkunft sehr verschieden. Die Trennung erfolgt durch fraktionierte Destillation (Erdölraffination), wobei die in Tab. 31.3 genannten Fraktionen unterschieden werden. Weil die dabei erhaltenen Mengenanteile der verschiedenen Fraktionen nicht dem jeweiligen Bedarf entsprechen, folgen der Destillation chemische Umwandlungsprozesse. Die in hohem Anteil vorhandenen höheren Kohlenwasserstoffe werden durch *Crack*-Prozesse in niedrigere Kohlenwasserstoffe umgewandelt. Dabei werden je nach Bedingungen Gemische aus Alkanen, Alkenen und Arenen erhalten. Soll der Anteil an Alkanen hoch sein, so muss noch Wasserstoff zugeführt werden *(Hydrocracking)*; die Reaktion erfolgt unter Druck bei Temperaturen um 500 °C an Katalysatoren (Platin, Zeolith).

$$C_NH_{2N+2} + H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2} + C_mH_{2m+2}$$
$$N = m + n$$

Gleichzeitig werden die organischen Schwefel-Verbindungen zu Schwefelwasserstoff umgesetzt, der zu elementarem Schwefel weiterverarbeitet wird (vgl. Abschnitt 26.7, S. 394). Niedrige Kohlenwasserstoffe werden unter dem

Tab. 31.3 Erdölfraktionen.

Fraktion	Siedebereich /°C	Zahl der C-Atome der Bestandteile	Verwendung
Gas	< 20	C_1 – C_4	Brennstoff; chem. Synthesegas
Petrolether	20 – 90	C_5 – C_7	Lösungsmittel
Ligroin	90 – 120	C_7, C_8	Lösungsmittel
Benzin	100 – 200	C_7 – C_{12}	Motortreibstoff
Kerosin	200 – 315	C_{12} – C_{16}	Flugzeugtreibstoff
Diesel-, Heizöl	250 – 375	C_{15} – C_{18}	Motortreibstoff, Brennstoff
Schmieröl und -fett	> 350	C_{16} – C_{20}	Schmiermittel
Paraffinwachs	Smp. 50 – 60	C_{20} – C_{30}	Kerzen
Asphalt, Bitumen	nichtflüchtig, hochviskos		Straßenbau
Rückstand	fest		Festbrennstoff

Die Atmosphäre des Saturn-Mondes Titan besteht vorwiegend aus N_2 (90 cL/L) und Methan (Bodendruck 150 kPa, Bodentemperatur –180 °C). Es scheint dort einen Kohlenwasserstoff-Kreislauf zu geben, mit Wolken und Regen aus Methan und Seen aus flüssigem Ethan (und gelöstem Propan, Butan u. a.). Das Ethan entsteht photochemisch aus dem Methan:

$$2\,CH_4 \xrightarrow{h\nu} C_2H_6 + 2\,H$$

Hauptreaktion der Methanogenese:
$CH_3COOH(aq) \rightarrow CH_4(g) + CO_2(g)$
(Decarboxylierung von Essigsäure)

Entschwefelung von Biogas:
Durch Fällung mit Eisen(II)-Salzen
$Fe^{2+}(aq) + H_2S(aq) \rightarrow FeS(s) + 2\,H^+(aq)$
Mit Schwefelbakterien und Luft
$H_2S(aq) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow \frac{1}{8}S_8(s) + 2\,H_2O$

katalytischen Einfluss von Säuren (z. B. H_2SO_4, HF) oder Lewis-Säuren (z. B. BF_3, $AlCl_3$) zu höheren Kohlenwasserstoffen umgesetzt (Alkylierungsprozess). Durch *Isomerisierung* an Katalysatoren werden unverzweigte Alkane zu verzweigten Alkanen umgewandelt, weil letztere als Treibstoffe besser geeignet sind. Sie haben eine höhere Klopffestigkeit, d. h. sie entzünden sich nicht vorzeitig bei der Kompression des Benzin-Luft-Gemisches im Motor. Durch eine Reihe weiterer Einzelprozesse werden gezielt bestimmte Kohlenwasserstoffe gewonnen, die ihrerseits Ausgangsstoffe zur Synthese zahlreicher Produkte sind (Kunststoffe, Gummi, Textilien, Detergentien u. a.).

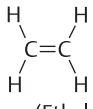
Methan entsteht bei Fäulnisprozessen und gelangt so in die Atmosphäre. Es wirkt als Treibhausgas (vgl. S. 417). Sogenanntes *Biogas* entsteht anaerob (unter Luftausschluss) in einer wässrigen Suspension von pflanzlichem und tierischem Abfall durch Vergärung, d. h. durch die katalytische Wirkung von Enzymen, die von Bakterien produziert werden. Es sind vier Verfahrensschritte notwendig, die mit verschiedenen Arten von Bakterien durchgeführt werden: 1. Hydrolytischer Abbau von Makromolekülen (Proteinen, Kohlenhydraten) und Fetten; 2. Vergärung der Abbauprodukte (Zucker, Aminosäuren, Fettsäuren) zu kurzkettigen Carbonsäuren, Alkoholen, Wasserstoff und CO_2; 3. Abbau zu Essigsäure und CO_2; 4. Methanogenese. Das Biogas besteht aus CH_4 (50 – 75 cL/L = Vol.-%) und CO_2 (25 – 50 cL/L) neben Wasserdampf und kleineren Mengen H_2, NH_3, H_2S und N_2. Das H_2S muss abgetrennt werden.

31.1.3 Eigenschaften der Alkane

Alkane sind Musterbeispiele von nahezu unpolaren Verbindungen. Sie sind mit polaren Verbindungen nicht oder nur geringfügig mischbar; sie lösen sich nicht in Wasser und vermögen ionische Verbindungen nicht aufzulösen. Abgesehen von der leichten Brennbarkeit der flüchtigen Alkane sind sie chemisch recht reaktionsträge.

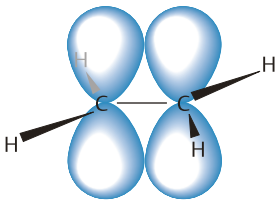
31.2 Alkene

Alkene sind Kohlenwasserstoffe mit C=C-Doppelbindungen. Sie werden auch Olefine oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe genannt. Der einfachste Vertreter ist das Ethen (auch Ethylen genannt).



Ethen (Ethylen)
(planares Molekül)

Zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse siehe Abschnitt 9.5 (S. 139) und Abb. 9.18a. Durch die π-Bindung kommt es zu einer Verkürzung der C=C-Bindung auf 133 pm, verglichen zur C—C-Bindung im Ethan (154 pm). Die π-Bindung ist schwächer als die σ-Bindung: die C—C-Bindungsenergie im Ethan beträgt etwa 350 kJ/mol, die C=C-Bindungsenergie im Ethen ca. 620 kJ/mol, also nur 270 kJ/mol mehr. Die π-Bindung gestattet keine Drehbarkeit um die C=C-Bindung; alle Atome des Ethan-Moleküls liegen in einer Ebene.



Alkene haben die generelle Summenformel C_nH_{2n}. Sie werden wie die Alkane mit gleicher Anzahl von C-Atomen benannt, jedoch mit der Endung *-en* anstelle von *-an*. Wenn notwendig, wird die Position der Doppelbindung bezeichnet, indem die Nummer des C-Atoms, an dem die Doppelbindung beginnt, angegeben wird; mit der Nummerierung wird auf der Seite der Kette begonnen, welche für dieses C-Atom die niedrigste Nummer ergibt.

$H_2C{=}CH{-}CH_3$ Propen

$H_2C^{1}{=}CH^{2}{-}CH_2^{3}{-}CH_3^{4}$ 1-Buten

$H_3C^{1}{-}CH^{2}{=}CH^{3}{-}CH_3^{4}$ 2-Buten

$H_3C^{1}{-}CH^{2}{=}CH^{3}{-}CH_2^{4}{-}CH_3^{5}$ 2-Penten (nicht 3-Penten)

Ein Rest, der durch Abspaltung eines Wasserstoff-Atoms aus einem Alken entsteht, wird mit der Endung *-enyl* bezeichnet. Die beiden wichtigsten Alkenyl-Reste sind jedoch bekannter unter den Namen Vinyl und Allyl anstelle von Ethenyl und 2-Propenyl.

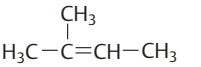
$-CH{=}CH_2$
Vinyl-Gruppe
(Ethenyl-Gruppe)

Am Beispiel von 1- und 2-Buten erkennen wir eine neue Möglichkeit für das Auftreten von Konstitutionsisomeren, die sich durch die Position der Doppelbindung unterscheiden. Wie bei den Alkanen gibt es auch Isomere durch Verzweigung der Ketten; ihre Namen werden vom Namen des längsten Kettenstücks, das die Doppelbindung enthält, abgeleitet.

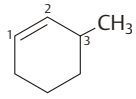
$-CH_2-CH{=}CH_2$
Allyl-Gruppe
(2-Propenyl-Gruppe)

$-CH{=}CH{-}CH_3$
1-Propenyl-Gruppe

Weil die π-Bindung die Drehbarkeit um die C=C-Bindung verhindert, kommt es bei substituierten Alkenen zu einer weiteren Art von Stereoisomerie, weil es nicht gleichgültig ist, auf welcher Seite der π-Bindung sich die Substituenten befinden. Diese Isomeren werden als *cis-trans*- oder nach neueren Richtlinien als (*Z*)-(*E*)-Isomere bezeichnet.

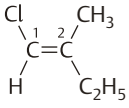


2-Methyl-2-buten

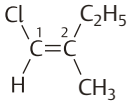


3-Methyl-cyclohexen

Bei Alkenen mit mehreren verschiedenen Substituenten verwendet man zur Unterscheidung die Präfixe (*E*)- (für entgegen) und (*Z*)- (für zusammen), wobei die gegenseitige Position relativ zur C=C-Bindung von denjenigen beiden Substituenten betrachtet wird, welchen die höchste Priorität nach den *Cahn-Ingold-Prelog*-Regeln (s. S. 543) zukommt:



(*E*)-

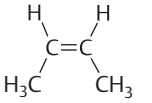


(*Z*)-

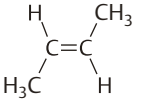
1-Chlor-2-methyl-1-buten

Am C-Atom 1 hat Cl Priorität vor H (höhere Ordnungszahl), am C-Atom 2 geht C_2H_5 vor CH_3 (höhere Ordnungszahl in der zweiten Sphäre: $-CH_2-\mathbf{C}H_3$ geht vor $-CH_2\mathbf{H}$)

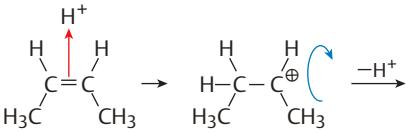
kurz



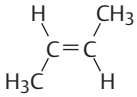
(*Z*)-2-Buten,
cis-2-Buten
Sdp. 3,7 °C



(*E*)-2-Buten,
trans-2-Buten
Sdp. 1,0 °C



roter Pfeil:
Fließrichtung des
π-Elektronenpaars



$H_2C{=}C{=}CH_2$
Propadien (Allen)
kumuliert

$H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2$
1,3-Butadien
konjugiert

$H_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$
1,4-Pentadien
isoliert

$C_NH_{2N+2} \rightarrow C_nH_{2n} + C_mH_{2m} + H_2$

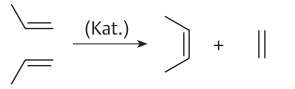
$N = m + n$

Diene und **Polyene** sind Kohlenwasserstoffe mit zwei bzw. mehreren C=C-Doppelbindungen. Dabei wird zwischen *kumulierten, konjugierten* und *isolierten* Doppelbindungen unterschieden, je nachdem, ob sich zwischen zwei Doppelbindungen keine, eine oder mehrere C—C-Bindungen befinden. Die Anzahl der Doppelbindungen wird durch ein griechisches Zahlwort vor der Endung *-en* angegeben.

Durch Katalyse mit starken Säuren können (*Z*)-(*E*)-Isomere ineinander umgelagert werden. Durch Angriff eines Protons auf die π-Bindung entsteht als Zwischenstufe ein Carbenium-Ion mit einer C—C-Einfachbindung, was eine Drehung um die C—C-Bindung ermöglicht, worauf nach Abspaltung des H^+ das stabilere Isomere entsteht.

Alkene werden ebenso wie die Alkane beim Crack-Prozess aus Erdöl hergestellt, vor allem beim thermischen Cracking bei hoher Temperatur (≈ 800 °C) ohne Katalysator. Außerdem gibt es eine Reihe von Syntheseverfahren wie Eliminierungsreaktionen, die Wittig-Reaktion (S. 524) und die Heck-Reaktion (S. 516), sowie Verfahren, um Alkene ineinander umzuwandeln. Dazu gehört

Olefin-Metathese



die *Olefin-Metathese*, bei der aus zwei Alken-Molekülen mit Hilfe eines Katalysators zwei andere erhalten werden, wie im Beispiel in der Randspalte. Die allgemeinste Reaktion zur Herstellung von Alkenen ist die *Eliminierung*:

$$R^1{-}CH_2{-}CHX{-}R^2 \rightarrow R^1{-}CH{=}CH{-}R^2 + HX \qquad X = OH, Cl, Br, I \text{ u. a.}$$

Sie wird in Abschnitt 32.1 (S. 515) behandelt.

Ethen und Propen sind die beiden wichtigsten Rohstoffe für die organisch-chemische Industrie. Mehr als die Hälfte davon geht in die Herstellung von Kunststoffen (Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol, Polyvinylchlorid; Abschnitt 33.3, S. 547). Sehr reines Propen, das für die Polymerisation benötigt wird, wird durch katalytische Dehydrierung von Propan hergestellt.

$$C_3H_8 \xrightarrow[600\ °C]{(Cr_2O_3/Al_2O_3)} H_3C{-}CH{=}CH_2 + H_2$$

31.3 Alkine

H–C≡C–H
Ethin (Acetylen)
(linear)

Kohlenwasserstoffe mit C≡C-Dreifachbindungen werden Alkine genannt; sie haben die allgemeine Summenformel C_nH_{2n-2}. Sie bilden zusammen mit den Alkenen die Gruppe der ungesättigten Kohlenwasserstoffe. Das erste Glied der homologen Reihe ist das Ethin oder Acetylen.

Bezüglich der Bindungsverhältnisse im Acetylen s. Abschnitt 9.5 und Abb. 9.18b (S. 139). Die C≡C-Dreifachbindung ist mit 121 pm kürzer als die C=C-Doppelbindung (133 pm). Die Bindungsenergie der Dreifachbindung liegt bei 830 kJ/mol (verglichen zu 350 kJ für eine C–C-Einfachbindung und 620 kJ für eine C=C-Doppelbindung). Die einzelnen π-Bindungen sind somit schwächer als die σ-Bindung.

HC≡C–C≡CH
Butadiin (Diacetylen)

HC≡C–CH=CH_2
Butenin

Alkine werden analog zu den Alkenen benannt, erhalten jedoch die Endung *-in* (im Englischen *-yne*). Es sind wiederum Konstitutionsisomere möglich, jedoch keine *cis-trans*-Isomere weil die Gruppe X–C≡C–X linear ist (X = beliebiger Substituent). Kumulierte Dreifachbindungen sind nicht möglich, Dreifachbindungen können aber zu anderen Dreifachbindungen oder zu Doppelbindungen konjugiert sein.

$$HC{\equiv}CH + NH_2^- \rightarrow HC{\equiv}C|^- + NH_3$$

Anders als bei Alkanen und Alkenen, haben die H-Atome an C≡C-Bindungen schwach sauren Charakter und können mit starken Basen, zum Beispiel mit Amid-Ionen (als $NaNH_2$ eingesetzt), abgespalten werden. Die entstehenden Anionen werden Acetylide (Ethindiide, Alkinide, manchmal auch Carbide) genannt. Durch Einwirkung von Säuren auf Acetylide werden die Alkine rückgebildet; Wasser ist sauer genug dafür. Die entsprechende Reaktion von Calciumacetylid (Calciumcarbid, CaC_2) mit Wasser ist eine wichtige Synthesereaktion für Ethin (s. Abschnitt 28.4, S. 431). Eine Reaktion zur Herstellung spezieller Alkine ist die Sonogashira-Kupplung (S. 516).

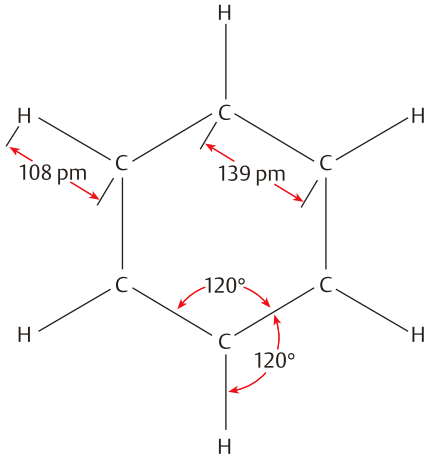
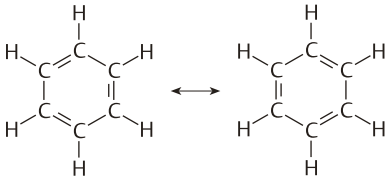


Abb. 31.8 Struktur des Benzol-Moleküls.



31.4 Arene

Verbindungen, die das Molekülgerüst des **Benzols**, C_6H_6, enthalten, werden als Arene oder aromatische Verbindungen bezeichnet. Der letztere Name geht auf einige in Pflanzen vorkommende Benzol-Derivate zurück, die „aromatisch" riechen. Arene besitzen jedoch meist keinen besonders angenehmen Geruch. Im Benzol, auch Benzen genannt, sind sechs Kohlenstoff-Atome zu einem Sechseck, dem „Benzolring", zusammengeknüpft. Das gesamte Molekül ist planar, alle Bindungswinkel betragen 120° (Abb. 31.8). Die C–C-Bindungen sind 139 pm lang und liegen damit zwischen den Werten für die C–C-Einfachbindung (154 pm) und der C=C-Doppelbindung (133 ppm). Die elektronische Struktur des Benzols kann durch zwei mesomere Grenzformeln beschrieben werden. Durch diese Formulierung kommt korrekt zum Ausdruck, dass alle sechs C–C-Bindungen im Ring gleich sind und ihre Bindungsordnung zwischen der einer Einfach- und einer Doppelbindung liegt.

Zur Beschreibung des Elektronenzustands mit Hilfe von Orbitalen verwenden wir sp^2-Hybridorbitale für die C-Atome, mit denen σ-Bindungen zu je zwei

Kohlenstoff-Atomen und einem Wasserstoff-Atom geknüpft werden. An jedem Kohlenstoff-Atom verbleibt ein *p*-Orbital, das senkrecht zur Molekülebene orientiert ist. Jedes *p*-Orbital überlappt mit den *p*-Orbitalen der beiden benachbarten C-Atome und insgesamt resultiert ein Orbitalsystem mit *delokalisierten π-Elektronen*, das den ganzen Ring umfasst, mit Bereichen von Ladungsdichte über und unter der Ringebene (Abb. 31.9). Die sechs π-Elektronen sind gleichmäßig um den ganzen Ring verteilt und alle C—C-Bindungen sind völlig gleichartig. Dieses delokalisierte π-Elektronensystem ist besonders stabil und bewirkt die typischen Eigenschaften der Arene. Zur genaueren Betrachtung der Molekülorbitale siehe Abschnitt 9.6, S. 141. In seiner chemischen Reaktivität unterscheidet sich Benzol deutlich von den Alkenen und Alkinen.

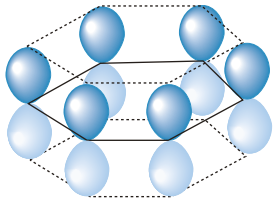
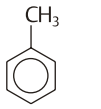
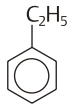


Abb. 31.9 Das π-Bindungssystem des Benzols; σ-Bindungen sind durch schwarze Striche angedeutet.

Um nicht immer zwei Grenzformeln schreiben zu müssen, wird oft nur eine davon formuliert, oder man schreibt als Formel ein regelmäßiges Sechseck mit einem eingeschriebenen Kreis, der die sechs delokalisierten π-Elektronen symbolisiert. Es ist üblich, weder die C- noch die H-Atome auszuschreiben. In den Formeln für Benzol-Derivate, wie zum Beispiel Methylbenzol, wird unterstellt, dass der Substituent ein H-Atom ersetzt.



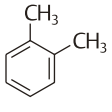
Methylbenzol
(Toluol, Toluen)



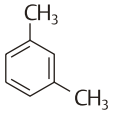
Ethylbenzol

Denkt man sich vom Benzol-Molekül ein H-Atom entfernt, so kommt man zur **Phenyl-Gruppe** $-C_6H_5$ (oft mit Ph abgekürzt). Allgemein nennt man Reste, die durch Entfernen eines H-Atoms vom Benzol-Ring eines Arens resultieren, *Aryl-Reste* (zuweilen mit Ar abgekürzt, obwohl das Symbol Ar eigentlich für das Element Argon reserviert ist).

Für ein zweifach **substituiertes Benzol** gibt es drei Konstitutionsisomere. Die relative Position der beiden Substituenten wird durch die Präfixe 1,2- (oder *ortho*-, kurz *o*-), 1,3- (*meta*-, kurz *m*-) und 1,4- (*para*-, kurz *p*-) angegeben. Sind mehr als zwei Substituenten vorhanden, so werden ihre Positionen immer mit Nummern bezeichnet.

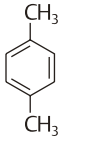


1,2-Dimethylbenzol
(*o*-Xylol, *o*-Xylen)

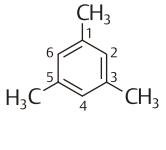


1,3-Dimethylbenzol
(*m*-Xylol)

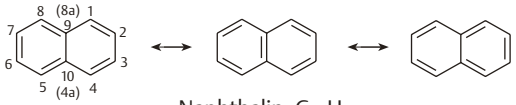
Ähnlich wie bei den Cycloalkanen, können auch bei Arenen **kondensierte Ringsysteme** vorkommen. Die wichtigsten Vertreter sind das Naphthalin, das Anthracen und das Phenanthren. Vom Anthracen und Phenanthren ist nachfolgend jeweils nur eine von mehreren mesomeren Grenzformeln wiedergegeben. Die angegebenen Nummern werden zur Bezeichnung der Positionen von Substituenten verwendet. An den C-Atomen, welche die Ringe miteinander verknüpfen, ist kein H-Atom gebunden. Auch bei kondensierten Ringsystemen gilt die Hückel-Regel (s. S. 142), wonach Arene mit $4n+2$ π-Elektronen besonders stabil sind.



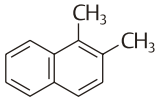
1,4-Dimethylbenzol
(*p*-Xylol)



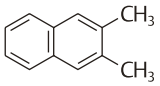
1,3,5-Trimethylbenzol
(Mesitylen)



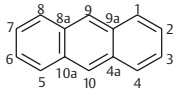
Naphthalin, $C_{10}H_8$
(Naphthalen; 10 π-Elektronen)



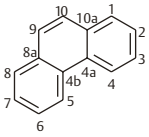
1,2-Dimethyl-
naphthalin



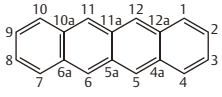
2,3-Dimethyl-
naphthalin



Anthracen, $C_{14}H_{10}$
(14 π-Elektronen)



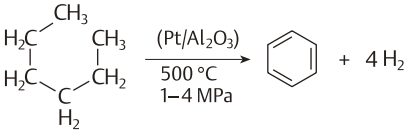
Phenanthren, $C_{14}H_{10}$



Tetracen, $C_{18}H_{12}$
(18 π-Elektronen)

Zur **Gewinnung von Arenen** geht man von Alkanen oder Cycloalkanen aus, die ihrerseits aus Erdöl gewonnen werden. Benzol kann zum Beispiel aus Hexan durch *dehydrierende Cyclisierung* erhalten werden.

Dehydrierende Cyclisierung von Hexan:



Zahlreiche Arene finden sich im Steinkohlenteer, aus dem sie durch Destillation gewonnen werden können. Steinkohlenteer ist ein Nebenprodukt der Ver-

kokung von Steinkohle. Bei der Verkokung wird Steinkohle unter Luftausschluss auf 650 bis 800 °C erhitzt, wobei die in der Kohle enthaltenen organischen Substanzen in Arene umgewandelt werden und herausdestillieren und den Teer bilden, während ziemlich reiner Kohlenstoff als Koks zurückbleibt. Koks wird vor allem für die Eisenverhüttung benötigt.

31.5 Reaktionen der Kohlenwasserstoffe. Radikalische Substitution. Addition

$CH_4 + 2\,O_2 \rightarrow CO_2 + 2\,H_2O$

Jeder Kohlenwasserstoff verbrennt mit einem Überschuss von Sauerstoff zu Kohlendioxid und Wasserdampf. Die Reaktion ist stark exotherm, weshalb Kohlenwasserstoffe beliebte Brennstoffe sind.

Der Ersatz eines Wasserstoff-Atoms in einem Kohlenwasserstoff-Molekül durch ein anderes Atom oder durch eine Atomgruppe wird **Substitutionsreaktion** genannt. Die an Stelle des Wasserstoff-Atoms tretende Gruppe nennt man **Substituent** oder **funktionelle Gruppe**.

Radikal-Kettenreaktion

Kettenstart:

$Cl{-}Cl \xrightarrow{h\nu} 2\,Cl^{\bullet}$

Kettenfortpflanzung:

$Cl^{\bullet} + CH_4 \rightarrow {}^{\bullet}CH_3 + HCl$

${}^{\bullet}CH_3 + Cl_2 \rightarrow H_3C{-}Cl + Cl^{\bullet}$

Kettenabbruch:

${}^{\bullet}CH_3 + {}^{\bullet}Cl \rightarrow H_3C{-}Cl$

$Cl^{\bullet} + {}^{\bullet}Cl \rightarrow Cl{-}Cl$

${}^{\bullet}CH_3 + {}^{\bullet}CH_3 \rightarrow H_3C{-}CH_3$

Gesamtreaktion:

$CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$

Chlormethan (Methylchlorid)

Weiterreaktion:

$CH_3Cl + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl_2 + HCl$

$CH_2Cl_2 + Cl_2 \rightarrow CHCl_3 + HCl$

$CHCl_3 + Cl_2 \rightarrow CCl_4 + HCl$

Alkane reagieren mit Chlor oder Brom bei Bestrahlung mit Sonnenlicht oder mit ultraviolettem Licht nach dem Mechanismus einer **Radikal-Kettenreaktion** (vgl. S. 260). Die Kettenreaktion wird durch ein Lichtquant ausgelöst, das ein Halogen-Molekül in seine Atome spaltet. Die sich anschließende Kettenfortpflanzungsreaktion verläuft abwechselnd über die sehr reaktionsfähigen und daher schnell weiterreagierenden Alkyl-Radikale (Methyl-Radikale ${}^{\bullet}CH_3$ im Falle der Chlorierung von Methan) und über Chlor-Atome ($^{\bullet}Cl$); der Punkt symbolisiert die Anwesenheit eines ungepaarten Elektrons. Die Reaktionskette verläuft so lange, bis eine Kettenabbruchreaktion eintritt, bei welcher die Radikale verschwinden, indem sich jeweils zwei Radikale zu einem Molekül kombinieren. Kettenabbruchreaktionen finden allerdings in der Gasphase nur selten statt, weil die dabei freiwerdende Energie abgeführt werden muss, und dazu ist die gleichzeitige Kollision mit einem dritten Teilchen notwendig, das diese Energie (als kinetische Energie) übernimmt. Kann die Energie nicht abgegeben werden, so zerfällt das gebildete Molekül wieder in Radikale. Weil die gleichzeitige Kollision dreier Teilchen selten vorkommt, treten Kettenabbruchreaktionen nicht häufig ein und die Reaktanden werden deshalb schnell umgesetzt und verbraucht. Am häufigsten treten Abbruchreaktionen an der Gefäßwand ein, welche die Reaktionsenergie dann aufnimmt. Während einer Reaktion auftretende, schnell weiterreagierende Spezies wie die organischen Radikale nennt man *reaktive Zwischenstufen* oder *Intermediate*.

Das entstandene Chlormethan (Methylchlorid) kann in der gleichen Weise weiterreagieren. Als Reaktionsprodukte treten deshalb auch Dichlormethan (Methylenchlorid, CH_2Cl_2), Trichlormethan (Chloroform, $CHCl_3$) und Tetrachlormethan (Tetrachlorkohlenstoff, CCl_4) auf. Höhere Alkane reagieren mit Halogenen auf die gleiche Art, wobei Gemische verschiedener mono- und polysubstituierter isomerer Halogenalkane entstehen. Zur gezielten Herstellung eines bestimmten Halogenalkans sind daher andere Reaktionen besser geeignet.

Die geschilderte Reaktion ist ein typisches Beispiel für einen **radikalischen Reaktionsmechanismus** (S_R-Mechanismus). Reaktionen, die über Radikale verlaufen, kommen dann in Gang, wenn eine kovalente Bindung zwischen zwei Atomen *homolytisch* gespalten wird (*Homolyse*), d. h. wenn jedes der beiden Atome eines der beiden Bindungselektronen behält. Homolytische Spaltungen und damit radikalische Reaktionsmechanismen treten in der Regel bei hohen Temperaturen oder bei Einstrahlung von energiereichem (d. h. kurzwelligem, vornehmlich ultraviolettem) Licht auf.

Autoxidation nach Kettenstart durch Bildung eines Radikals $R^{\bullet}$ (z. B. durch Lichteinwirkung):

$R^{\bullet} + O_2 \rightarrow R{-}O{-}O^{\bullet}$

$R{-}H + R{-}O{-}O^{\bullet} \rightarrow R{-}O{-}O{-}H + R^{\bullet}$

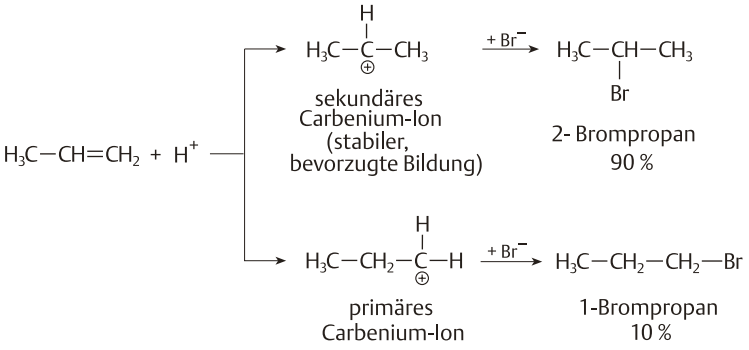
(Hydroperoxid)

Zu den radikalisch ablaufenden Reaktionen gehört auch die **Autoxidation** mit (Luft-)Sauerstoff. Sie ist verantwortlich für die Alterung von Gummi an der Luft, das Ranzigwerden von Fetten und die Härtung von Lacken. Hydroperoxide, die sich aus Ethern und Luft bilden, sind explosiv.

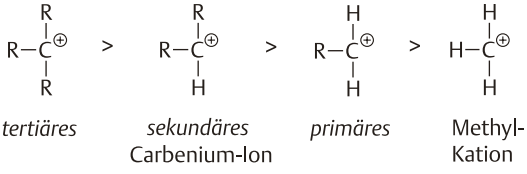
Additionsreaktionen sind charakteristisch für ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Sie verlaufen unter Aufhebung einer π-Bindung und Neubildung zweier σ-Bindungen. Beispiele sind die Addition von Brom an Ethen, bei der 1,2-Dibromethan entsteht, von Wasserstoff an Cyclohexen unter Bildung von Cyclohexan oder von Chlor an Propin zu 1,1,2,2-Tetrachlorpropan. Br_2, H_2 und Cl_2 sind *symmetrische Reagenzien*; an jedem Ende der Mehrfachbindung wird ein gleichartiges Atom addiert. Bei der Addition von *unsymmetrischen Reagenzien* wie HBr, HCl oder H_2O werden an den beiden Enden der Mehrfachbindung unterschiedliche Teile des Reagenzmoleküls addiert.

Bei der Addition von HBr (Hydrobromierung) an Propen werden zwei Produkte mit unterschiedlichen Ausbeuten erhalten: 1-Brompropan mit 10 % und 2-Brompropan mit 90 % Ausbeute. Diese Reaktion ist ein Beispiel für die Gültigkeit der **Markovnikov-Regel** (1870): Ist an die beiden C-Atome der Mehrfachbindung eine unterschiedliche Anzahl von H-Atomen gebunden, so wird der elektropositive Teil des Addenden (in unseren Beispielen das H-Atom) an das wasserstoffreichere C-Atom addiert. Weitere Beispiele siehe in der Randspalte.

Die Markovnikov-Regel lässt sich durch den Mechanismus der **elektrophilen Addition** erklären. Vom HBr-Molekül greift das elektrophile Proton (eine Lewis-Säure) die π-Elektronen der Doppelbindung an. Dabei entsteht zunächst ein *Carbenium-Ion* (Carbokation) als reaktive Zwischenstufe; im Falle des Propens gibt es dafür zwei Möglichkeiten:



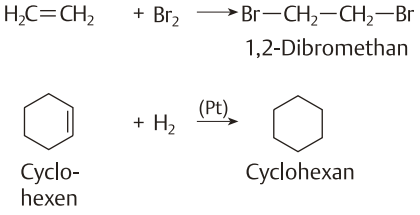
Die Stabilität von Carbenium-Ionen nimmt in folgender Reihenfolge ab:

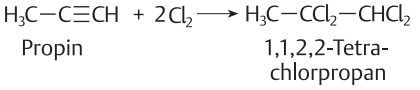


Dabei ist R ein beliebiger Alkyl-Rest. Eine Ursache für diese Stabilitätsreihenfolge ist die leichtere Polarisierbarkeit der C–C-Bindung gegenüber der C–H-Bindung. Der Elektronenmangel am positivierten C-Atom wird teilweise ausgeglichen, indem die Elektronen der C–C-Bindungen stärker zu diesem Atom hingezogen werden (induktiver oder *I*-Effekt).

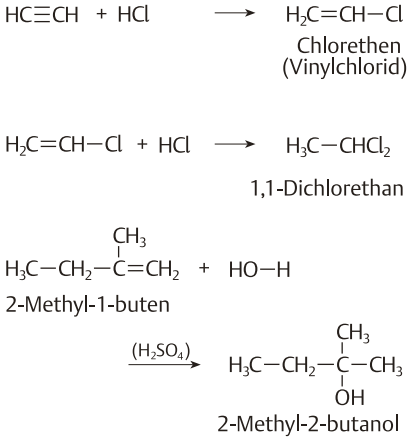
Bei der Reaktion von Propen mit Bromwasserstoff ist der Weg über das stabilere sekundäre Carbenium-Ion schneller, denn er erfordert eine geringere Aktivierungsenergie E_a (Abb. 31.10). Carbenium-Ionen sind sehr reaktive Lewis-Säuren, die nur kurzzeitig existieren und schnell Bromid-Ionen (Lewis-Base) unter Bildung der Endprodukte anlagern. Wegen des schnelleren Reaktionsverlaufs über das sekundäre Carbenium-Ion wird nur wenig 1-Brompropan gebildet. Reaktionen, bei denen von zwei (oder mehreren) möglichen konstitutionsisomeren Produkten überwiegend nur eines gebildet wird, nennt man *regioselektiv*.

Addition von symmetrischen Reagenzien:

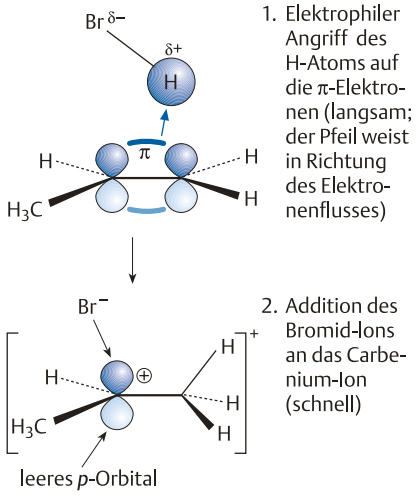




Addition von unsymmetrischen Reagenzien:



Mechanismus der elektrophilen Addition:



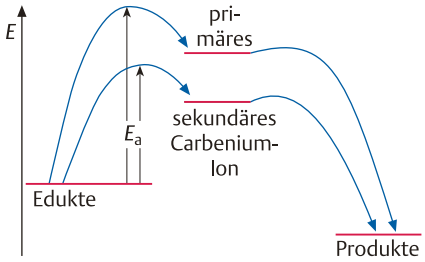
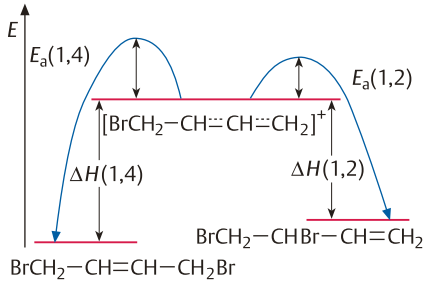


Abb. 31.10 Energiediagramm zum Ablauf der elektrophilen Addition.



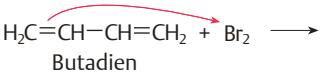
$|\Delta H(1,4)| > |\Delta H(1,2)|$: 1,4-Addukt stabiler
$E_a(1,4) > E_a(1,2)$: 1,2-Addukt entsteht schneller

Abb. 31.11 Energiediagramm zur kinetischen und thermodynamischen Kontrolle der Brom-Addition an Butadien.

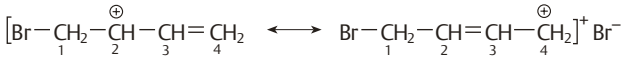
Die Addition von Halogenwasserstoffen an Alkene und Alkine ist eine Methode, um gezielt bestimmte Halogenalkane herzustellen.

Bei der Additionsreaktion an ein konjugiertes Dien tritt neben der 1,2-*Addition* (Addition an zwei benachbarte C-Atome) auch eine 1,4-*Addition* auf. Auch dies lässt sich durch das intermediäre Auftreten von Carbenium-Ionen erklären:

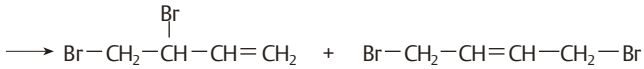
elektrophiler Angriff von Br_2 an die π-Bindung



Butadien



Carbenium-Ion



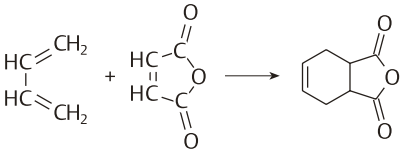
3,4-Dibrom-1-buten (1,2-Addukt) | 1,4-Dibrom-2-buten (1,4-Addukt)

Das intermediär gebildete Carbenium-Ion kann das Bromid-Ion entweder in 2- oder 4-Stellung addieren, so dass ein Gemisch aus zwei Produkten erhalten wird. Das Mengenverhältnis, in dem die Produkte gebildet werden, hängt von den Reaktionsbedingungen ab. Bei tiefer Temperatur entsteht überwiegend das schneller gebildete 1,2-Addukt (*kinetische Kontrolle* der Reaktion; kleinere Aktivierungsenergie E_a; Abb. 31.11), während bei höherer Temperatur das thermodynamisch stabilere 1,4-Addukt überwiegt (*thermodynamische Kontrolle* der Reaktion; größerer Betrag der Reaktionsenthalpie ΔH). (Die Bezeichnung 3,4-Dibrom-1-buten für das 1,2-Addukt folgt aus den Nomenklatur-Regeln, wonach die Zählung an der Doppelbindung beginnt.)

Eine andere typische Reaktion von Alkenen und Alkinen ist die **Polymerisation**, die in Abschnitt 33.3 (S. 547) besprochen wird.

31.6 Cycloaddition und die Bedeutung der Orbitalsymmetrie für chemische Reaktionen

Beispiel einer Diels-Alder-Reaktion:



1,3-Butadien (1,3-Dien) | Maleinsäureanhydrid (Dienophil)

Bei einer **Cycloaddition** addieren sich zwei (oder mehr) Moleküle zu einem ringförmigen Molekül. Die *Diels-Alder-Reaktion* ist eine der wichtigsten Reaktionen dieser Art. Dabei addiert sich ein 1,3-Dien an ein „Dienophil", d. h. an ein Alken oder Alkin. Es handelt sich um eine [4+2]-Addition, also eine, bei der sich eine 4-atomige Gruppe und eine 2-atomige Gruppe zu einem 6-gliedrigen Ring zusammenschließen.

An dieser Reaktion sei die Bedeutung der Grenzorbitale bei chemischen Reaktionen erläutert. Grenzorbitale sind das energetisch höchste besetzte Molekülorbital (HOMO; vgl. Abb. 9.20, S. 141) und das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO). Die Elektronen des HOMO im Butadien treten in bindende Wechselwirkung mit dem unbesetzten π^*-Orbital (LUMO) des Alkens und es bilden sich zwei neue σ-Bindungen (Abb. 31.12). Zu diesem Zweck müssen die Moleküle passend zueinander ausgerichtet sein. Die Vorzeichen der aufeinandertreffenden Wellenfunktionen müssen gleich sein, damit neue Bindungen entstehen können. Außerdem dürfen die Energien nicht sehr verschieden sein. In normalen Alkenen liegt π^* zu hoch über dem HOMO des Butadiens, es kommt zu keiner Reaktion. Durch benachbarte elektronenziehende Gruppen

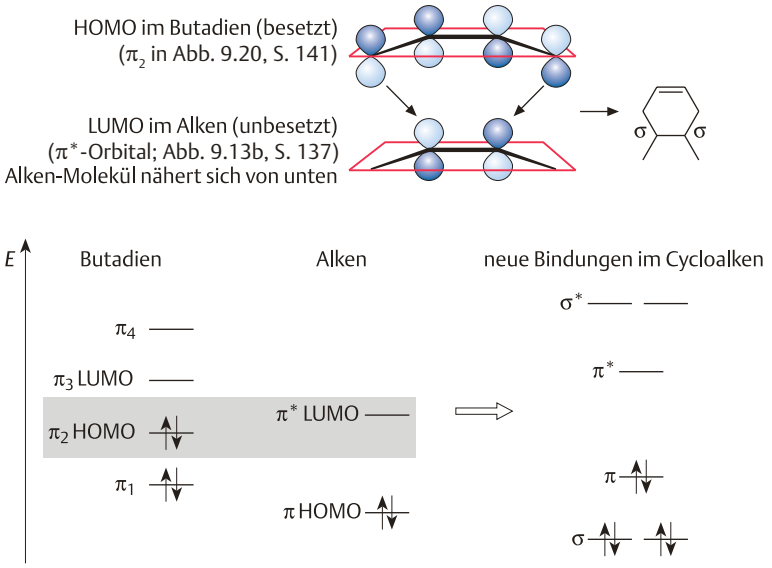


Abb. 31.12 Diels-Alder-Reaktion. Oben: Grenzorbitale und relative Orientierung der Edukt-Moleküle; Bereiche mit positivem Vorzeichen der Wellenfunktion dunkelblau, negativ hellblau. **Unten:** zugehöriges Molekülorbital-Diagramm

wird die Energie des π^*-Orbitals passend abgesenkt. Geeignete Dienophile sind Verbindungen wie Maleinsäureanhydrid (s. S. 527) oder Butindisäure (Acetylendicarbonsäure, HOOC−C≡C−COOH).

Die Diels-Alder-Reaktion ist ein Beispiel für eine *pericyclische Reaktion*. Darunter versteht man Reaktionen, die über einen cyclischen Übergangszustand mit einer konzertierten (gleichzeitigen) Trennung alter und Knüpfung neuer Bindungen ablaufen. Ihr stereochemischer Ablauf kann mit der *Grenz-Molekül-Orbital-Theorie* (Frontier-MO, FMO-Theorie) nach K. Fukui verstanden werden.

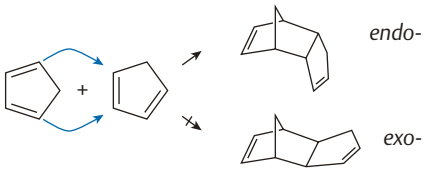
Diels-Alder-Reaktionen verlaufen *stereoselektiv,* d. h. von mehreren denkbaren Stereoisomeren wird nur eines bevorzugt oder ausschließlich gebildet. Ein Beispiel bietet Cyclopentadien, welches dazu neigt, mit sich selbst eine Diels-Alder-Reaktion einzugehen. Von den beiden möglichen Isomeren entsteht nur das *endo*-Dicyclopentadien (Brücke und Ring in entgegengesetzter Position).

© picture alliance

Otto Diels
* 1876 Hamburg
† 1954 Kiel

dpa

Kurt Alder
* 1902 Königshütte/Oberschlesien
† 1958 Köln



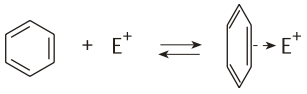
2 Cyclopentadien — Dicyclopentadien

31.7 Reaktionen von Arenen. Elektrophile Substitution

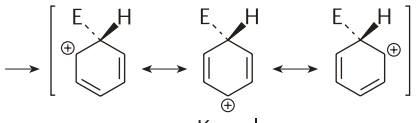
Arene verhalten sich nicht wie Alkene oder Alkine; sie gehen im Allgemeinen weder Additions- noch Polymerisationsreaktionen ein. Für sie ist die *elektrophile Substitution* die charakteristische Reaktion (Aryl-S_E-Reaktion). Der einzuführende Substituent muss als elektrophile Gruppe (d. h. als Lewis-Säure) das π-Elektronensystem des Benzol-Rings (das als Lewis-Base wirkt) angreifen können; da das stabile, delokalisierte π-Elektronensystem dabei gestört wird, gelingt dies nur mit stark elektrophilen Gruppen. Sie werden meist durch Zusatz von Lewis-Säuren wie BF_3, $AlCl_3$, $FeBr_3$ oder H^+ (aus Schwefelsäure) zu geeigneten Reagenzien erzeugt, zum Beispiel (die angreifende elektrophile Gruppe ist fett gedruckt):

$$HNO_3 + 2\,H_2SO_4 \rightarrow \mathbf{NO_2^+} + H_3O^+ + 2\,HSO_4^-$$
$$SO_3 + H_2SO_4 \rightarrow \mathbf{HSO_3^+} + HSO_4^-$$
$$Br_2 + FeBr_3 \rightarrow \mathbf{Br^+} + [FeBr_4]^-$$
$$H_3CCl + AlCl_3 \rightarrow \mathbf{H_3C^+} + [AlCl_4]^-$$

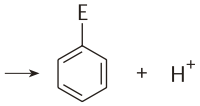
Mechanismus der elektrophilen aromatischen Substitution:



π-Komplex
(EPD/EPA-Komplex)



σ-Komplex
(Benzenium- oder Phenonium-Ion)



Substituiertes Aren

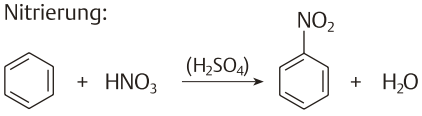
Die kationischen Lewis-Säuren wie NO_2^+, HSO_3^+, Br^+ oder H_3C^+, die nur als kurzlebige, sehr reaktionsfähige Zwischenstufen auftreten, sind stark elektrophil und werden im Folgenden mit E^+ bezeichnet. Sie greifen den Benzol-Ring an und bilden zunächst in reversibler Reaktion einen Elektronenpaar-Donator/Elektronenpaar-Akzeptor-Komplex (EPD/EPA- oder π-Komplex genannt), bei dem das elektrophile Teilchen E^+ relativ locker an das π-Elektronensystem des Benzol-Ringes gebunden ist. Durch Anlagerung von E^+ an ein bestimmtes Ring-Kohlenstoff-Atom entsteht dann als weitere Zwischenstufe das sogenannte Benzenium- oder Phenonium-Ion (auch σ-Komplex genannt). In diesem kationischen Komplex ist ein Ring-Kohlenstoff-Atom an zwei Gruppen (E und H) außerhalb des Ringes gebunden. Das Benzenium-Ion ist mit drei mesomeren Grenzformeln zu formulieren, d. h. es hat ein delokalisiertes 4π-Bindungssystem und seine positive Ladung ist delokalisiert. Dies verleiht ihm eine gewisse Stabilität. Das 6π-Bindungssystem des Benzols ist jedoch stabiler und wird durch Abgabe eines Protons zurückgebildet. Das Proton wird vom Anion aufgenommen, das zu Beginn bei der Erzeugung der kationischen elektrophilen Gruppe E^+ gebildet wurde. Da die ursprünglich eingesetzten Lewis-Säuren dabei zurückgebildet werden, spielen sie letztlich die Rolle von Katalysatoren:

$$HSO_4^- + H^+ \rightarrow H_2SO_4$$
$$[FeBr_4]^- + H^+ \rightarrow HBr + FeBr_3$$
$$[AlCl_4]^- + H^+ \rightarrow HCl + AlCl_3$$

Von besonderer Bedeutung sind die *elektrophile Nitrierung, Sulfonierung* und *Halogenierung* sowie die *Friedel-Crafts-Reaktionen*, die zur Einführung von Alkyl- und Acyl-Resten (—CO–R) dienen und meist mit Hilfe eines Aluminiumhalogenids durchgeführt werden.

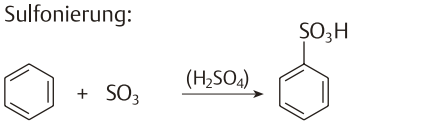
Wenn am Benzol-Ring ein zweiter Substituent eingeführt werden soll, so hängt es von der Natur des schon vorhandenen Substituenten ab, in welche Stellung des Rings die neu eintretende Gruppe dirigiert wird. Substituenten *erster Ordnung*, zu denen Halogen-Atome und Alkyl-Gruppen gehören, dirigieren die neue Gruppe in die *ortho*- und *para*-Stellung; man erhält ein Gemisch aus dem 1,2- und 1,4-Isomeren. Substituenten *zweiter Ordnung* wie die Nitro-Gruppe dirigieren den Zweitsubstituenten in *meta*-Stellung. Meta-dirigierende Substituenten wirken deaktivierend. Sind solche Substituenten vorhanden, verläuft die weitere Substitution langsamer im Vergleich zum unsubstituierten Benzol. In Tab. 31.4 ist die dirigierende Wirkung verschiedener Substituenten zusammengestellt (vgl. auch Randspalte auf der nächsten Seite).

Nitrierung:



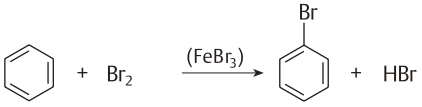
Nitrobenzol

Sulfonierung:



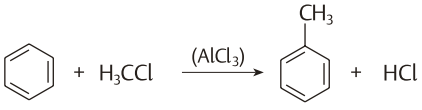
Benzolsulfonsäure
(Sulfobenzol)

Halogenierung:



Brombenzol

Friedel-Crafts-Alkylierung:



Toluol
(Methylbenzol)

Tab. 31.4 Dirigierende Wirkung verschiedener Substituenten bei der elektrophilen Zweitsubstitution von monosubstituierten aromatischen Verbindungen.

ortho- und *para*-dirigierend (in Stellung 2 und 4)
aktivierend
—R, —OH, —OR, —NH_2, —NHR, —NR_2, —NH—CO—R
schwach desaktivierend
—F, —Cl, —Br, —I
meta-dirigierend (in Stellung 3) und desaktivierend
—$\overset{\oplus}{N}H_3$, —NO_2, —C≡N, —SO_3H, —CHO, —CO—R, —COOH, —COOR, —CO—NH_2

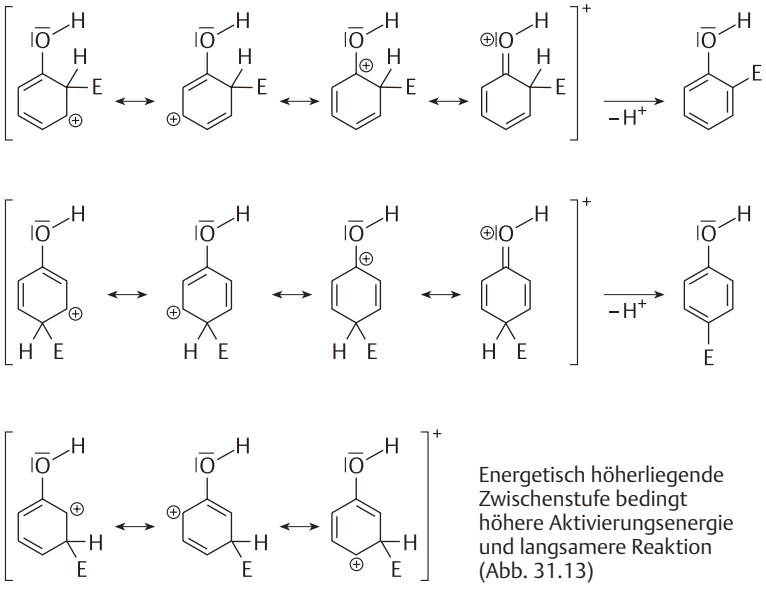
Die unterschiedliche Wirkung von Substituenten erster und zweiter Ordnung geht auf zwei Effekte zurück:

- Für den **induktiven Effekt** (*I*-Effekt) ist die Elektronegativität des Substituenten ausschlaggebend. Elektronegative Gruppen wie Halogen-Atome, Hydroxy- und SO_3H-Gruppen polarisieren die σ-Bindung zum Ring-Kohlenstoff-Atom, indem sie das Bindungselektronenpaar zu sich ziehen; dadurch wird die Elektronendichte am Kohlenstoff-Atom verringert [(*–I*)-Effekt]. Die umgekehrte Bindungspolarisation, genannt (*+I*)-Effekt, tritt mit elektropositiveren Substituenten ein. Da ein sp^2-hybridisiertes C-Atom etwas elektronegativer ist als ein sp^3-hybridisiertes, üben Alkyl-Gruppen einen (*+I*)-Effekt aus (neben der Elektronegativität spielt auch die Polarisierbarkeit der σ-Bindung eine Rolle; vgl. Stabilität der Carbenium-Ionen, S. 505).
- Der **mesomere Effekt** (oder Konjugationseffekt, *M*-Effekt) wirkt über das π-Elektronensystem, indem π-Elektronen oder nichtbindende Elektronenpaare des Substituenten mit den π-Elektronen des Benzol-Rings in Wechselwirkung treten. Je nachdem, ob der Substituent π-Elektronen zur Verfügung stellt oder an sich zieht, unterscheidet man zwischen einem (*+M*)- und einem (*–M*)-Effekt.

Der induktive Effekt wird vom mesomeren Effekt überlagert. Gruppen wie —$\overline{\text{O}}$H oder —$\overline{\text{N}}H_2$, die nichtbindende Elektronenpaare an das π-Elektronensystem abgeben können (*+M*-Effekt), erhöhen die Elektronendichte im Benzol-Ring, obwohl ihr induktiver (*–I*)-Effekt in entgegengesetzter Richtung wirkt. Bei Halogen-Atomen überwiegt dagegen der (*–I*)- über dem (*+M*)-Effekt, und die Elektronendichte im Benzol-Ring wird verringert. Je nachdem, ob der Substituent die Elektronendichte im Benzol-Ring insgesamt erhöht oder erniedrigt, tritt eine Aktivierung oder Desaktivierung ein, d. h. die Reaktion läuft schneller oder langsamer ab.

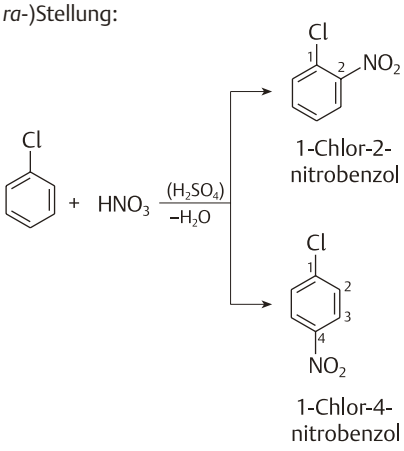
Die elektronenschiebende oder elektronenziehende Wirkung eines Substituenten wirkt sich unterschiedlich auf die C-Atome in *ortho*- und *para*-Stellung einerseits und auf die C-Atome in *meta*-Stellung andererseits aus. Auch der Zweitsubstituent bildet zunächst einen π-Komplex, der sich dann in einen σ-Komplex umlagert. Elektronenschiebende Erstsubstituenten stabilisieren σ-Komplexe mit Zweitsubstituenten in *ortho*- und *para*-Stellung, da bei ihnen die π-Elektronen stärker delokalisiert sind (erkennbar an vier statt drei mesomeren Grenzformeln):

(*+M*)-Effekt:

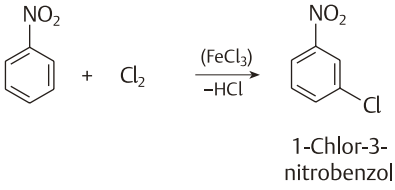


Energetisch höherliegende Zwischenstufe bedingt höhere Aktivierungsenergie und langsamere Reaktion (Abb. 31.13)

Ein **Chlor-Substituent** dirigiert den neuen Substituenten in die 2- (*ortho*-) und 4- (*para*-)Stellung:



Die **Nitro-Gruppe** dirigiert den neuen Substituenten in die 3- (*meta*-)Stellung:



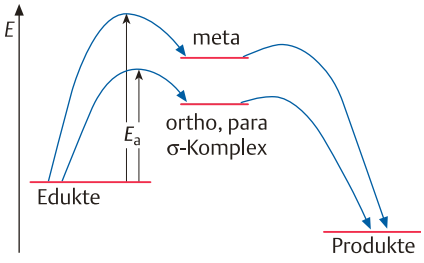
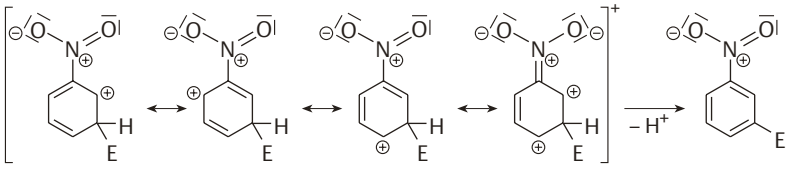
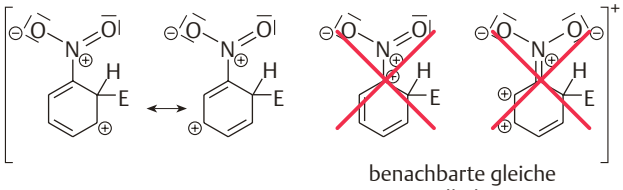


Abb. 31.13 Energiediagramm zum Ablauf der Zweitsubstitution mit (*+M*)-Effekt an Benzol (π-Komplex weggelassen).

Elektronenziehende Erstsubstituenten stabilisieren dagegen σ-Komplexe mit Zweitsubstituenten in *meta*-Stellung (vier statt zwei Grenzformeln):

(–*M*)-Effekt:

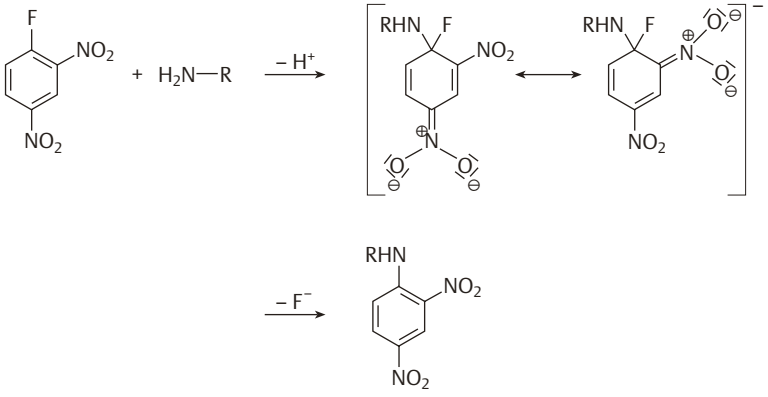




benachbarte gleiche Formalladungen

31.8 Nucleophile Substitution an Aromaten

Wie im voranstehenden Abschnitt ausgeführt, erleichtern elektronenliefernde Substituenten die elektrophile Substitution. Trägt das Benzol-Molekül mehrere elektronenziehende Substituenten, dann ist die weitere elektrophile Substitution erschwert oder gelingt gar nicht mehr. Die Substituenten wirken desaktivierend für die elektrophile Substitution. Solche stark desaktivierten Aromaten können hingegen nucleophil angegriffen werden. Die Aryl-S_N-Reaktion verläuft über sogenannte Meisenheimer-Komplexe nach einem Additions-Eliminierungs-Mechanismus. Im ersten Schritt wird das basische, elektronenreiche Reagenz, zum Beispiel ein Amin, angelagert:



Bei der Substitutionsreaktion wird ein Substituent X mit seinem Bindungselektronenpaar abgespalten. Diese Reaktion gelingt nur dann, wenn ein energiearmes Anion oder ein ungeladenes Molekül abgespalten werden kann. Günstige Abgangsgruppen sind die Halogen-Substituenten, die als Halogenid-Ionen eliminiert werden.

2,4-Dinitrofluorbenzol nutzt man zur Arylierung der N-terminalen Aminosäure von Peptiden. Spaltet man das Peptid anschließend, so kann die Aminosäure am N-Terminus identifiziert werden (siehe Abschnitt 34.6, S. 573)

Übungsaufgaben

(Lösungen s. S. 658)

31.1 Geben Sie die Konstitutionsformeln für folgende Verbindungen an:
a. 2,3-Dimethylpentan
b. 3-Ethyl-3-methyl-1-penten
c. 2,5-Dimethyl-3-hexin
d. 1,2,4-Tribrombenzol
e. *trans*-2-Hexen
f. 3-Isopropyl-1-hexin
g. 2,4-Dimethyl-1,4-pentadien
h. 1,4-Dinitrobenzol
i. Cyclohexen
j. Spiro[3.5]nonan
k. Bicyclo[2.2.2]octan
l. 1,1,1-Trichlorethan
m. (*E*)-1-Chlor-1-buten

31.2 Was ist an folgenden Namen falsch?
a. 3-Penten
b. 1,2-Dimethylpropan
c. 2-Methyl-2-butin
d. 2-Methyl-3-butin
e. 1,2,6-Trichlorbenzol
f. Bicyclo[2.2.4]decan

31.3 Geben Sie die Konstitutionsformeln für alle mono-, di- und trisubstituierten Propan-Derivate mit dem Substituenten X an.

31.4 Geben Sie die Konstitutionsformeln für alle Isomeren der Zusammensetzung $C_4H_8Cl_2$ an.

31.5 Für welche der folgenden Verbindungen sind *cis-trans*-Isomere möglich?
a. 2,3-Dimethyl-2-buten
b. 3-Methyl-2-penten
c. 2-Methyl-2-penten
d. HOOC—CH=CH—COOH

31.6 Welche sind die Produkte der Reaktion von Brom mit:
a. Methan
b. 2-Buten
c. 2-Butin
d. Benzol (in Anwesenheit von $FeBr_3$)

31.7 Welche Reaktionsprodukte sind für folgende Reaktionen zu erwarten?
a. 2-Methyl-2-buten + HCl
b. Propin + 2 HCl
c. Nitrierung von Phenol
d. Bromierung von Phenol
e. Nitrierung von Nitrobenzol
f. Bromierung von Nitrobenzol
g. Nitrierung von Brombenzol
h. Nitrierung von Benzoesäure
i. Nitrierung von Toluol
j. Reaktion von Chlormethan mit Toluol in Anwesenheit von Aluminiumchlorid

31.8 Wie kann man folgende Verbindungen durch eine Additionsreaktion herstellen?
a. 1,2-Dibromethan aus Ethen
b. 1,1-Dibromethan aus Ethin
c. Cyclohexanol aus Cyclohexen

32 Organische Chemie Teil II: Funktionelle Gruppen

Übersicht

32.1 Halogenalkane. Nucleophile Substitution. Eliminierungsreaktionen · *513*

32.2 Metallorganische Verbindungen · *516*

32.3 Alkohole, Phenole und Thiole · *517*

32.4 Ether · *520*

32.5 Carbonyl-Verbindungen · *521*

32.6 Carbonsäuren und ihre Derivate · *525*

32.7 Amine und Carbonsäureamide · *533*

32.8 Aminosäuren und Peptide · *535*

32.9 Azo- und Diazo-Verbindungen · *536*

32.10 Heterocyclische Verbindungen · *537*

Übungsaufgaben · *539*

Schlüsselworte (s. Glossar)

Nucleophile Substitution
Eliminierungsreaktion

Grignard-Verbindung
Heck-Reaktion
Sonogashira-Kupplung

Alkohole (primäre, sekundäre, tertiäre)
β-Eliminierung
Alkoholische Gärung
Phenol
Thiol

Ether
Williamson-Synthese
Halbacetal
Acetal

Zusammenfassung

Funktionelle Gruppen sind Atomgruppierungen von Elementen außer C und H, die an ein Kohlenwasserstoff-Gerüst gebunden sind.

In *Halogenalkanen* sind H-Atome eines Alkans durch Halogen-Atome substituiert. Die Halogen-Atome lassen sich durch nucleophile Substitutionsreaktionen gegen andere funktionelle Gruppen (z. B. OH-Gruppen) austauschen (S_N1- und S_N2-Reaktionen).

Organolithium-, Organomagnesium- (*Grignard-Verbindungen*, R—MgX) und *Organozink-Verbindungen* entstehen aus Halogenalkanen und Lithium, Magnesium bzw. Zink. Sie reagieren leicht mit polaren Verbindungen und sind für Synthesereaktionen wertvoll. Organische Verbindungen von Übergangsmetallen treten als Zwischenstufen bei Reaktionen auf, bei denen Verbindungen dieser Metalle als Katalysatoren wirken.

Ein *Alkohol* ist ein Derivat eines Alkans, in dem ein H-Atom durch eine OH-Gruppe substituiert ist. Ein Molekül eines *mehrwertigen Alkohols* enthält mehrere OH-Gruppen an verschiedenen C-Atomen. Alkohole können durch nucleophile Substitutionsreaktionen aus Halogenalkanen gewonnen werden. Meistens sind jedoch andere Synthesereaktionen wichtiger, zum Beispiel die *alkoholische Gärung* für Ethanol und die katalytische Hydrierung von Kohlenmonoxid für Methanol. Ein Aren, in dem eine OH-Gruppe an ein C-Atom des Benzol-Rings gebunden ist, nennt man *Phenol*. *Thiole*, R—SH, verhalten sich ähnlich wie Alkohole.

Ein *Ether* hat die allgemeine Formel $R^1—O—R^2$ (R^1, R^2: Alkyl- oder Aryl-Rest). Ether können aus Alkoholen durch Abspaltung von Wasser hergestellt werden. *Cyclische Ether* haben eine ringförmige Struktur. Dreigliedrige cyclische Ether sind *Epoxide*. *Aldehyde*, R—CH=O, und *Ketone*, $R^1R^2C=O$, sind *Carbonyl-Verbindungen*. Sie entstehen bei der Oxidation von primären bzw. sekundären Alkoholen. Die Doppelbindung der Carbonyl-Gruppe geht leicht Additionsreaktionen ein, zum Beispiel mit H_2, HCN, Aminen oder Grignard-Verbindungen. Bei der *Aldol-Addition* geht eine Carbonyl-Verbindung eine Additionsreaktion mit einer anderen Carbonyl-Verbindung (oder mit sich selbst) ein. 1,3-Diketone zeigen die Erscheinung der *Keto-Enol-Tautomerie*. In einem *Acetal* sind zwei OR-Gruppen an dasselbe C-Atom gebunden, in einem *Halbacetal* eine OH- und eine OR-Gruppe.

Carbonsäuren (R—COOH) können durch Oxidation von Aldehyden, primären Alkoholen, Alkanen oder Alkenen hergestellt werden. Durch Wasserabspaltung erhält man daraus *Carbonsäureanhydride* (R—CO—O—CO—R). Durch Substitution der OH-Gruppe in der Carboxy-Gruppe durch ein Chlor-Atom entstehen *Carbonsäurechloride* (*Acylchloride*, R—CO—Cl). Sie eignen sich zur Einführung der Acyl-Gruppe (RCO—), z. B. bei der Friedel-Crafts-Reaktion. *Carbonsäureester* ($R^1—CO—O—R^2$) entstehen aus Carbonsäuren oder Acylchloriden mit Alkoholen. *Thiolester* ($R^1—CO—S—R^2$) übertragen Alkyl-Gruppen bei biochemischen Reaktionen. In *Hydroxycarbonsäuren* ist eine zusätzliche Hydroxy-Gruppe an die C-Atomkette der Carbonsäure gebunden; sie sind bei biochemischen Prozessen von Bedeutung. Acetessigester ($H_3C—CO—CH_2—COOC_2H_5$), ein Oxocarbonsäureester, ist die Ausgangsverbindung für zahlreiche Synthesen.

Amine sind Derivate des Ammoniaks, in denen ein, zwei oder drei H-Atome des NH_3-Moleküls durch Alkyl- oder Aryl-Gruppen ersetzt sind. Sie sind schwache Basen. Sie können durch Reaktion von Ammoniak mit Halogenalkanen oder durch Hydrierung von *Nitrilen* (R—C≡N) gewonnen werden. Anilin ($C_6H_5—NH_2$) ist ein aromatisches Amin, das durch Reduktion von Nitrobenzol ($C_6H_5—NO_2$) hergestellt wird. *Carbonsäureamide* (R—CO—NH_2, Acylamine) werden aus Carbonsäurehalogeniden, -estern oder -anhydriden und Ammoniak hergestellt. Durch Wasserabspaltung gehen sie in Nitrile über. Ein *Urethan* ($R^1O—CO—NH—R^2$) ist

gleichzeitig Säureamid und Ester; es entsteht durch Reaktion eines Alkylisocyanats (R—N=C=O) mit einem Alkohol. *Aminosäuren* (R—CHNH$_2$—COOH) sind Carbonsäuren mit einer Amino-Gruppe. Das Säureamid aus einer Aminosäure mit einer zweiten Aminosäure wird Peptid genannt. Polypeptide, in denen verschiedene Aminosäuren in genau definierter Abfolge aneinander gebunden sind, können unter Zuhilfenahme von *Schutzgruppen* aufgebaut werden.

Aromatische Amine reagieren mit salpetriger Säure zu *Diazonium-Salzen*, z. B. Benzoldiazoniumchlorid (C_6H_5—$N_2^+Cl^-$). Sie spalten leicht Stickstoff ab, wobei sehr reaktive Aryl-Kationen entstehen (z. B. $C_6H_5^+$), die mit jeder angebotenen Lewis-Base weiterreagieren. Man kann so zahlreiche substituierte aromatische Verbindungen synthetisieren. Diazonium-Salze können auch ohne Abspaltung von Stickstoff mit Phenolen oder aromatischen Aminen reagieren; dabei entstehen Azo-Verbindungen (R^1—N=N—R^2; R^1, R^2 = Aryl-Reste), die gute Farbstoffe sind.

Heterocyclische Verbindungen bestehen aus ringförmigen Molekülen, die außer C-Atomen auch Atome anderer Elemente enthalten. Stickstoffhaltige Heterocyclen sind häufig vorkommende Bausteine in Substanzen biologischen Ursprungs oder mit besonderer biologischer Wirkung.

Carbonyl-Verbindung
Aldehyd
Keton
Aldol-Addition
Wittig-Reaktion
Tautomerie

Carbonsäure
Acyl-Gruppe
Carboxy-Gruppe

Nitril
Carbonsäureester
Additions-Eliminierungs-Mechanismus
Verseifung
Thiolester
Claisen-Kondensation

Amin
Carbonsäureamid
Zwitter-Ion (Betain)
Urethan

Aminosäure
Strecker-Synthese
Peptid
Schutzgruppe

Azo-Verbindung
Diazonium-Ion

Heterocyclische Verbindung
Heteroaren

Funktionelle Gruppen sind alle Atomgruppierungen aus Elementen außer C und H, die als Substituenten anstelle von Wasserstoff-Atomen an das Gerüst der Kohlenstoff-Atome eines Kohlenwasserstoffs gebunden sind. Außerdem werden Mehrfachbindungen zwischen C-Atomen als funktionelle Gruppen angesehen. Funktionelle Gruppen sind wesentlich für die Eigenschaften organischer Verbindungen verantwortlich. Auf ihrer Vielfalt beruht die Vielfalt in der organischen Chemie.

32.1 Halogenalkane. Nucleophile Substitution. Eliminierungsreaktionen

Wie in Abschnitt 31.5 (S. 504) besprochen, können Halogenalkane aus Alkanen durch radikalische Substitutionsreaktionen oder aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen durch Addition von Halogen oder Halogenwasserstoff hergestellt werden; vor allem Chlor- und Bromalkane werden so hergestellt. Eine weitere Synthesemöglichkeit, mit der sich insbesondere auch Iodalkane erhalten lassen, ist der Austausch der Hydroxy-Gruppe eines Alkohols durch das Halogen-Atom eines Halogenwasserstoffs.

Diese Reaktion entspricht formal der Neutralisationsreaktion von Metallhydroxiden (Basen) mit Halogenwasserstoffsäuren, sie verläuft jedoch wesentlich langsamer, weil die OH-Gruppe eines Alkohols nicht als OH^--Ion vorliegt, sondern kovalent an ein Kohlenstoff-Atom gebunden ist. Der Zusatz einer Brønsted-Säure (z. B. Schwefelsäure) sorgt für eine Gleichgewichtseinstellung zugunsten des Halogenalkans.

$$\underset{\text{Alkohol}}{R{-}OH} + HX \rightarrow \underset{\text{Halogenalkan}}{R{-}X} + H_2O$$

Für bestimmte Halogenkohlenwasserstoffe gibt es außerdem spezielle Syntheseverfahren. Zum Beispiel wird Tetrachlormethan aus Chlor und Kohlenstoffdisulfid erhalten. Letzteres wird wiederum aus Methan und Schwefeldampf gewonnen (vgl. Abschnitt 28.7, S. 437). Fluoralkane werden aus Chloralkanen durch Reaktion mit Fluorwasserstoff in Anwesenheit von Antimonpentachlorid erhalten.

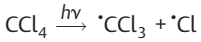
$$CH_4 + 4\,S \xrightarrow{600\ ^\circ C} \underset{\substack{\text{Kohlenstoffdisulfid}\\(\text{Schwefelkohlenstoff})\\(\text{Sdp: } 46\ ^\circ C)}}{S{=}C{=}S} + 2\,H_2S$$

$$CS_2 + 3\,Cl_2 \rightarrow \underset{\text{Tetrachlormethan}}{CCl_4} + S_2Cl_2$$

$$\begin{array}{ll} HF + SbCl_5 \rightarrow SbCl_4F + HCl & 2\times \\ CCl_4 + 2\,SbCl_4F \rightarrow CF_2Cl_2 + 2\,SbCl_5 & \\ \hline 2\,HF + CCl_4 \rightarrow CF_2Cl_2 + 2\,HCl & \end{array}$$

Halogenalkane, vor allem Chloralkane wie Dichlormethan (Methylenchlorid, CH_2Cl_2, Sdp. 40 °C), Trichlormethan (Chloroform, $CHCl_3$, Sdp. 61 °C), Tetrachlormethan (Tetrachlorkohlenstoff, CCl_4, Sdp. 77 °C) und 1,1,1-Trichlorethan (Methylchloroform, $Cl_3C{-}CH_3$, Sdp. 74 °C) sind gute Lösungsmittel und wurden als solche verwendet. Durch gesetzliche Verbote wird ihr Einsatz allerdings

Photochemische Spaltung eines Halogenalkans:



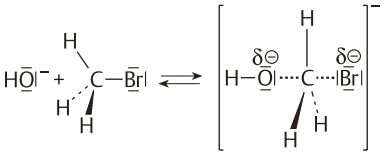
Nucleophile Substitution:

$Nu^- + R{-}X \rightarrow Nu{-}R + X^-$

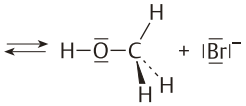
Nu^- = nucleophile Gruppe (das Nucleophil; Lewis-Base)

X^- = Abgangsgruppe (nucleofuge Gruppe)

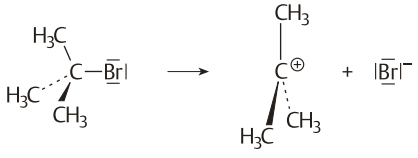
***S*$_N$2-Mechanismus:**



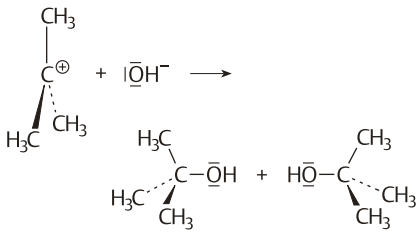
Brommethan (Methylbromid) — Übergangszustand



***S*$_N$1-Mechanismus:**



tert-Butylbromid (2-Brom-2-methylpropan) — Trimethylcarbenium-Ion (Zwischenstufe)



2-Methyl-2-propanol (*tert*-Butanol)

stark eingeschränkt, da einige von ihnen krebserregend sind und weil sie das Sauerstoff-Ozon-Gleichgewicht in der Stratosphäre stören (s. Abschnitt 27.9, S. 418). Wegen ihrer Flüchtigkeit geraten ihre Dämpfe in die Atmosphäre, und unter dem Einfluss der ultravioletten Strahlung der Sonne tritt Spaltung der C—Cl-Bindung zu sehr reaktionsfähigen Radikalen ein. Insbesondere können die sonst ungiftigen, gasförmigen Chlorfluorkohlenwasserstoffe (FCKW) umweltschädigend wirken. Vor allem das Dichlordifluormethan (CF_2Cl_2, Sdp. –30 °C) wurde als Treibmittel in Sprühdosen und als Kühlmittel in Kühlaggregaten verwendet. Als Ersatz in Kühlaggregaten wird jetzt 1,1,1,2-Tetrafluorethan ($F_3C{-}CH_2F$) und Tetrafluorpropen ($H_2C{=}CF{-}CF_3$) bevorzugt; auch Propan und Butan kommen zum Einsatz. Etliche Halogenalkane dürfen inzwischen nicht mehr oder nur mit Beschränkungen für spezielle Zwecke hergestellt werden, darunter Tetrachlormethan und Brommethan.

Von Bedeutung sind die Halogenalkane (hauptsächlich Brom- und Chloralkane) vor allem für die synthetische Chemie. Neben der Friedel-Crafts-Reaktion zur Synthese von Alkylarenen (vgl. S. 508) spielen die **nucleophilen Substitutionsreaktionen** eine wichtige Rolle. Dabei wird die polare Bindung zwischen dem Kohlenstoff-Atom und dem elektronegativeren Substituenten X gelöst. Das Bindungselektronenpaar verbleibt bei der als Anion X^- austretenden Gruppe X, während mit einem einsamen Elektronenpaar der eintretenden nucleophilen Gruppe Nu^- eine neue Bindung geknüpft wird. Die oben genannte Synthese eines Halogenalkans aus einem Alkohol und einem Halogenwasserstoff ist ein Beispiel für eine nucleophile Substitution. In der Regel handelt es sich um reversible Gleichgewichtsreaktionen, die durch die Wahl der Konzentrationen der beteiligten Stoffe in die gewünschte Richtung gelenkt werden können (z. B. durch eine hohe Konzentration an nucleophilem Reagenz oder durch fortlaufende Entfernung des Reaktionsprodukts durch Destillation).

Für den Mechanismus der nucleophilen Substitution gibt es zwei Grenzfälle:

- ***S*$_N$2-Reaktion** (Synchron-Mechanismus). Als Beispiel nehmen wir die Reaktion von Brommethan mit Hydroxid-Ionen. Das nucleophile Hydroxid-Ion, eine Lewis-Base, greift das Kohlenstoff-Atom an und verdrängt das Bromid-Ion (ebenfalls eine Lewis-Base). Das Hydroxid-Ion greift auf der zum Brom-Atom rückwärtigen Seite an. In dem Maße, wie es sich dem Kohlenstoff-Atom nähert, beginnt sich eine kovalente Bindung zwischen dem O- und dem C-Atom auszubilden. Gleichzeitig wird die C—Br-Bindung geschwächt bis das Bromid-Ion abgespalten ist. Im Übergangszustand sind beide nucleophilen Gruppen partiell an das Kohlenstoff-Atom gebunden. Die geometrische Anordnung der H-Atome wird bei der Reaktion invertiert indem die H-Atome so ähnlich umklappen wie ein Schirm in stürmischem Wind. Die Bezeichnung S_N2 steht für *nucleophile Substitution zweiter Ordnung*, da die Reaktionsgeschwindigkeit sowohl von der Konzentration des Brommethans als auch von der der Hydroxid-Ionen abhängt. Am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, das ist die Bildung des Übergangszustands, ist das Zusammentreffen zweier Teilchen nötig. Die Reaktion ist bimolekular (vgl. Abschnitt 16.6, S. 259).
- ***S*$_N$1-Reaktion** (Abspaltungs-Additions-Mechanismus). Im Falle von tertiären Halogenalkanen wie *tert*-Butylbromid verhindern die drei Alkyl-Gruppen aufgrund ihrer räumlichen Ausdehnung den Angriff des Hydroxid-Ions von der dem Brom-Atom gegenüberliegenden Seite. Eine solche, durch den Platzbedarf der Substituenten bedingte Reaktionsbehinderung nennt man *sterische Hinderung*. In diesem Fall ist der erste Reaktionsschritt die Abspaltung eines Bromid-Ions unter Bildung eines Carbenium-Ions als Zwischenstufe. Dessen Bildung ist begünstigt, weil es sich um ein relativ stabiles tertiäres Carbenium-Ion handelt (vgl. S. 505). Darüber hinaus wird der S_N1-Mechanismus durch polare Lösungsmittel begünstigt, da diese durch Solvatation das Carbenium-Ion stabilisieren können. Die Bildung des Carbenium-Ions ist der langsamste und damit geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Die Gesamt-

reaktion verläuft nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung und ist nur von der Konzentration des *tert*-Butylbromids abhängig (vgl. Abschnitt 16.6, S. 260). Als starke Lewis-Säure lagert das Trimethylcarbenium-Ion schnell das nucleophile Hydroxid-Ion an. Da das Carbenium-Ion planar ist, kann die Anlagerung des Hydroxid-Ions von beiden Seiten erfolgen. Verglichen zur ursprünglichen Anordnung der Methyl-Gruppen in der tertiären Alkyl-Gruppe können die Methyl-Gruppen nach der Reaktion die gleiche Orientierung haben wie vorher, oder sie können umgeklappt sein. Dieser Aspekt ist bei chiralen Molekülen von Bedeutung (Abschnitt 33.1, S. 541).

Gute Nucleophile sind solche, die in einer S_N2-Reaktion schnell reagieren. Die Nucleophilie ist ein qualitativer Begriff, der sich nach der Reaktionskinetik richtet und deshalb nicht mit der (thermodynamisch definierten) Brønsted-Basizität gleichzusetzen ist. Außerdem wird die Reaktionsgeschwindigkeit stark vom Lösungsmittel beeinflusst. Ein Nucleophil, das über Wasserstoffbrücken solvatisiert ist, ist weniger reaktiv. Grobe Regeln sind:

- Weiche Lewis-Basen (Tab. 18.3, S. 287) sind stärker nucleophil als harte;
- Anionen sind stärker nucleophil als die entsprechenden ungeladenen Moleküle;
- mit zunehmender Elektronegativität nimmt die Nucleophilie eines Atoms ab;
- anders als in protischen Lösungsmitteln folgt die Nucleophilie in aprotischen Lösungsmitteln ungefähr der Basizität (z. B. $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$);
- in aprotischen Lösungsmitteln verlaufen die Reaktionen schneller als in protischen;
- die Abgangsgruppe X^- ist umso besser, je weniger basisch sie ist.

Bei S_N1-Reaktionen ist die Nucleophilie des eintretenden Nucleophils unerheblich, weil es am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt nicht beteiligt ist.

Eliminierungsreaktionen verlaufen ähnlich wie nucleophile Substitutionsreaktionen. Die nucleophile Gruppe wird jedoch nicht angelagert, sondern sie wirkt als Base und bewirkt die Ablösung eines Protons. Im Falle von tertiären Halogenalkanen ist bei der Eliminierung der erste Reaktionsschritt der gleiche wie bei der S_N1-Reaktion, d. h. die monomolekulare Heterolyse zum Carbenium-Ion. Als Beispiel diene nochmals die Reaktion von *tert*-Butylbromid mit Hydroxid-Ionen.

Der Reaktionsablauf in der Art, wie nebenstehend formuliert, wird ***E*1-Mechanismus** genannt. Er läuft bevorzugt dann ab, wenn das intermediär auftretende Carbenium-Ion relativ stabil ist (tertiäres Carbenium-Ion) und das Medium sauer oder neutral ist. In Anwesenheit von Basen (z. B. OH^-) gewinnt dagegen der ***E*2-Mechanismus**, die bimolekulare β-Eliminierung, die Oberhand. Dabei verläuft die Bindungsbildung und -spaltung konzertiert (d. h. in einem Zug) wie beim S_N2-Mechanismus. Im Unterschied zur S_N2-Substitution reagiert die nucleophile Gruppe jedoch nicht mit dem C-Atom, das die Austrittsgruppe trägt, sondern mit einem Wasserstoff-Atom.

Wie in den geschilderten Beispielen stammt das abgespaltene Proton meistens vom benachbarten, dem β-C-Atom. In diesem Fall spricht man von einer **β-Eliminierung**, und das Reaktionsprodukt ist ein Alken. Im Ergebnis ist die β-Eliminierung das Gegenstück zur Additionsreaktion.

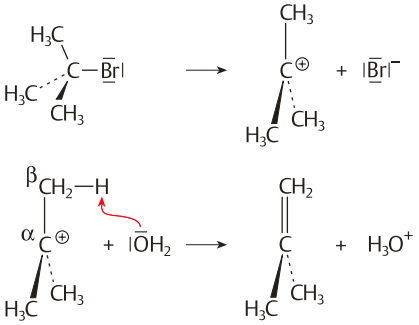
Nucleophile Substitutionsreaktionen und Eliminierungsreaktionen stehen oft in Konkurrenz zueinander. Bei der Substitutionsreaktion ist die Zahl der Teilchen vor und nach der Reaktion gleich groß. Bei der Eliminierungsreaktion ist die Zahl der Teilchen nach der Reaktion größer. Damit nimmt die Unordnung im System zu, die Reaktionsentropie ΔS ist positiv. Gemäß $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (Gleichung (21.9), Abschnitt 21.4, S. 328) begünstigt eine höhere Temperatur die Eliminierungsreaktion.

Weitere Beispiele für nucleophile Substitutionsreaktionen sind:
Williamson-Synthese von Ethern (S. 520)
Nitril-Synthese (S. 527)
Amin-Synthese (S. 533)

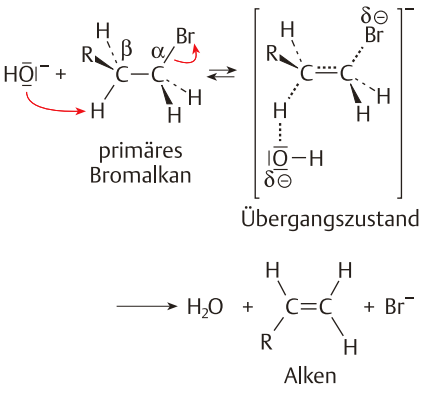
Nucleophilie in protischen Lösungsmitteln (H-Brücken bildend, z. B. H_2O, ROH, CH_3COOH; grobe Einteilung):

$RS^- > CN^- \approx I^- > HO^- \approx R_3N > Br^-$
$\approx NH_3 > Cl^- > RCOO^- > H_2O > F^- > ROH$

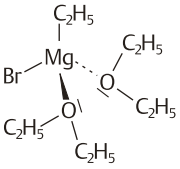
***E*1-Mechanismus**

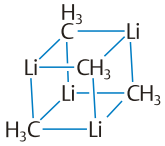


***E*2-Mechanismus**



Victor Grignard
* 1871 Cherbourg/Normandie
† 1935 Nancy/Lothringen





32.2 Metallorganische Verbindungen

Halogenalkane können mit sehr reaktionsfähigen Metallen wie Natrium oder Kalium explosionsartig reagieren (→ NaCl, KCl). Die oft praktizierte Methode, Wasserreste aus Lösungsmitteln mit Natrium zu entfernen („Trocknen" von Lösungsmitteln), darf deshalb bei Halogenalkanen **nie** angewandt werden. Weniger heftig und gut kontrollierbar sind dagegen die Reaktionen von Halogenalkanen mit Lithium, Magnesium, Magnesium-Aluminium-Legierung und Zink, bei denen organische Verbindungen dieser Metalle entstehen:

$$R{-}X + 2\,Li(s) \rightarrow RLi + LiX(s) \qquad X: Cl, Br \text{ oder } I, \text{meistens } Cl$$

$$R{-}X + Mg(s) \rightarrow RMgX \qquad X: Cl, Br \text{ oder } I, \text{meistens } Br$$

$$6\,C_2H_5{-}Cl + Al_2Mg_3(s) \rightarrow 2\,Al(C_2H_5)_3(l) + 3\,MgCl_2$$

$$R{-}I + Zn(s) \rightarrow RZnI \xrightarrow{\Delta} \tfrac{1}{2}\,ZnR_2(l) + \tfrac{1}{2}\,ZnI_2(s)$$

Diese Umsetzungen können mit Halogenalkanen und mit Halogenarenen durchgeführt werden.

Die Organomagnesium-Verbindungen sind nach ihrem Entdecker unter dem Namen **Grignard-Verbindungen** bekannt. Sie werden in der Regel in einem Ether (vgl. Abschnitt 32.4, S. 520) als Lösungsmittel hergestellt und sind darin löslich. Die Alkyl- bzw. Aryl-Gruppe ist kovalent an das Magnesium-Atom gebunden, an welches zusätzlich ein oder zwei Ether-Moleküle koordiniert sind.

Die Lithium-Verbindungen werden in Diethylether oder besser in Alkanen als Lösungsmittel hergestellt. Die reinen Verbindungen sind bei Raumtemperatur zum Teil flüssig. Viele der Lithium-Verbindungen sind tetramer, d. h. sie bestehen aus vier RLi-Einheiten; dabei nehmen die vier Li-Atome und vier C-Atome abwechselnd die Ecken eines verzerrten Würfels ein. Dieses Molekülgerüst wird durch Mehrzentrenbindungen zusammengehalten.

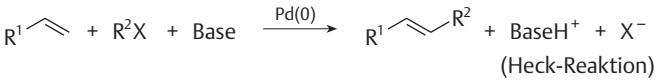
Beim Umgang mit lithium-, magnesium-, aluminium- und zinkorganischen Verbindungen muss Feuchtigkeit und Sauerstoff sorgfältig ausgeschlossen werden, da sonst sofort Hydrolyse bzw. Oxidation eintritt. Manche von ihnen sind bei Luftkontakt selbstentzündlich.

Die genannten metallorganischen Verbindungen sind wegen ihrer hohen Reaktivität wertvolle Reagenzien in der chemischen Synthese. Das Metall-Atom ist in diesen Verbindungen immer das elektropositivste Atom. Bei Reaktionen mit dipolaren Verbindungen verbindet sich deren negativere Gruppe mit dem Metall-Atom, die positivere Gruppe mit dem organischen Rest. Mit Säuren (einschließlich Wasser) entstehen deshalb immer Kohlenwasserstoffe. Zur Reaktion mit Carbonyl-Verbindungen siehe S. 524.

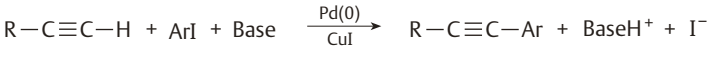
Die Zink-Verbindungen sind allgemein weniger reaktiv als die entsprechenden Magnesium-Verbindungen. Das macht man sich zum Beispiel bei der Synthese von 3-Hydroxycarbonsäuren zunutze (Reformatsky-Reaktion, S. 530).

Grignard- und Organolithium-Verbindungen sind die wichtigsten Ausgangsverbindungen, um metallorganische Verbindungen weiterer Metalle herzustellen (Transmetallierung). Bei der Umsetzung mit Metallhalogeniden werden die Alkyl- oder Aryl-Gruppen direkt an das jeweilige Metall-Atom gebunden.

Sehr viele Reaktionen können mit Übergangsmetall-Komplexen katalytisch gesteuert werden. Dabei treten metallorganische Zwischenstufen dieser Metalle auf. Ein wichtiger Katalysator ist zum Beispiel Tetrakis(triphenylphosphan)-palladium, $Pd(P(C_6H_5)_3)_4$, mit Palladium der Oxidationszahl 0. Mit ihm kann man C−C-Verknüpfungen an Alkenen und Alkinen durchführen:



(Heck-Reaktion)



(Ar = Aryl; Sonogashira-Kupplung)

$$2\,R{-}MgX + 2\,H_2O \rightarrow 2\,RH + Mg(OH)_2 + MgX_2$$

$$R{-}Li + H_2O \rightarrow RH + LiOH$$

$$R{-}MgX + O_2 \rightarrow R{-}O{-}O{-}MgX \xrightarrow{+\,R{-}MgX} 2\,RO{-}MgX$$

$$H_3C{-}\overset{\delta\ominus}{C}H_2{-}\overset{\delta\oplus}{M}gBr + H^+(aq) \rightarrow H_3C{-}CH_3(g) + Mg^{2+}(aq) + Br^-(aq)$$

$$SbCl_3 + 3\,H_5C_6Li \rightarrow (H_5C_6)_3Sb + 3\,LiCl$$

$$PCl_3 + 3\,H_5C_6MgCl \rightarrow (H_5C_6)_3P + 3\,MgCl_2$$

$$SnCl_4 + 4\,H_3CMgI \rightarrow (H_3C)_4Sn + 2\,MgCl_2 + 2\,MgI_2$$

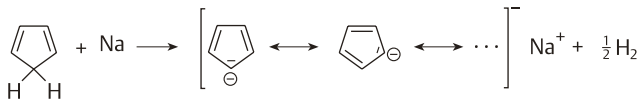
$$ZnCl_2 + 2\,RCH_2MgCl \rightarrow (RCH_2)_2Zn + MgCl_2$$

Dabei treten intermediär Verbindungen auf, in denen das Alken oder Alkin über seine π-Bindung an das Pd-Atom gebunden ist (π-Komplexe, vgl. S. 491).

Triethylaluminium spielt eine wichtige Rolle als Katalysator bei der Ziegler-Natta-Polymerisation (S. 549).

Butyllithium (H_9C_4Li) und Triphenylphosphan [$(H_5C_6)_3P$] sind für die Wittig-Reaktion von Bedeutung (S. 524).

Eine andere Art von metallorganischen Verbindungen ist vom Cyclopentadien aus zugänglich. Cyclopentadien reagiert mit Natrium unter Wasserstoff-Entwicklung zum Natriumcyclopentadienid, dessen Anion wie Benzol ein Bindungssystem mit 6 π-Elektronen hat und daher zu den aromatischen Verbindungen gezählt werden kann (vgl. S. 142):



Das Cyclopentadienid-Ion $C_5H_5^-$ kann sich über seine π-Elektronen an Übergangsmetall-Atome binden und besonders stabile Komplex-Verbindungen bilden (S. 491).

32.3 Alkohole, Phenole und Thiole

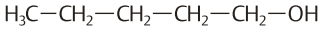
Alkohole sind Derivate der Kohlenwasserstoffe, bei denen ein Wasserstoff-Atom durch eine Hydroxy-Gruppe, —OH, ersetzt ist. Die Hydroxy-Gruppe ist eine der wichtigsten funktionellen Gruppen und verleiht einer organischen Verbindung die charakteristischen chemischen und physikalischen Eigenschaften eines Alkohols.

Alkohole werden nach dem Kohlenwasserstoff mit der längsten unverzweigten Kette, an der die Hydroxy-Gruppe gebunden ist, benannt. An den Namen des Kohlenwasserstoffs wird die Endung *-ol* gehängt. Mit einer Zahl wird angegeben, an welchem Kohlenstoff-Atom sich die Hydroxy-Gruppe befindet, wobei dem C-Atom mit der OH-Gruppe die niedrigste mögliche Nummer gegeben wird. Je nach der Anzahl der weiteren Kohlenstoff-Atome, die an das Kohlenstoff-Atom mit der OH-Gruppe gebunden sind, unterscheidet man *primäre, sekundäre* und *tertiäre* Alkohole. Sind zwei, drei oder mehr Hydroxy-Gruppen vorhanden, so wird der Endung *-ol* das entsprechende griechische Zahlwort *di-, tri-* usw. vorangestellt. Ein *Diol* ist ein zweiwertiger Alkohol.

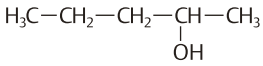
Je nach der Anzahl der OH-Gruppen spricht man von ein-, zwei-, drei- oder mehrwertigen Alkoholen. Dabei gilt die *Erlenmeyer-Regel*: an ein und dasselbe Kohlenstoff-Atom kann maximal nur eine OH-Gruppe gebunden sein. Versucht man zwei OH-Gruppen an dasselbe Kohlenstoff-Atom zu binden, so kommt es zur Abspaltung von Wasser und es entsteht eine Carbonyl-Verbindung (vgl. Abschnitt 32.5, S. 521).

Alkohole kann man auch als Derivate des Wassers auffassen, bei dem ein Wasserstoff-Atom durch eine Alkyl-Gruppe ersetzt wurde. Wie beim Wasser kommt es zur intermolekularen Assoziation der Alkohol-Moleküle über Wasserstoff-Brücken. Aus diesem Grunde liegen die Schmelz- und Siedepunkte der Alkohole höher als diejenigen der Alkane mit entsprechender Molmasse (Tab. 32.1). Mit der Zahl der Hydroxy-Gruppen im Molekül steigen auch die Siedepunkte. Außerdem zeigt sich die verstärkte Assoziation von mehrwertigen Alkoholen in einer höheren Viskosität. Die niedrigeren Alkohole sind in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar, unter anderem bedingt durch intermolekulare Wasserstoff-Brücken zwischen Wasser- und Alkohol-Molekülen. Mit zunehmender Länge der Alkyl-Gruppen nimmt jedoch die Ähnlichkeit zu den Alkanen zu, und höhere Alkohole sind nur wenig löslich in Wasser.

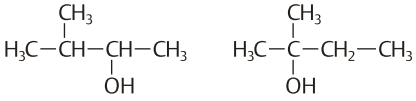
Wie Wasser verhalten sich Alkohole gegenüber starken Brønsted-Säuren und -Basen amphoter. Alkohole sind weniger sauer und weniger basisch als Wasser



1-Pentanol
(primärer Alkohol)

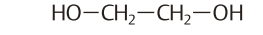


2-Pentanol
(sekundärer Alkohol)

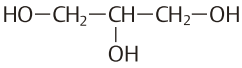


3-Methyl-2-butanol (sekundärer Alkohol)

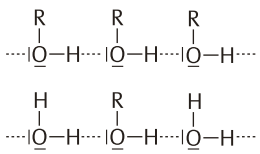
2-Methyl-2-butanol (tertiärer Alkohol)

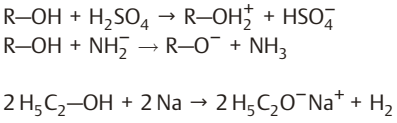


1,2-Ethandiol
(Glykol, Ethylenglykol,
zweiwertiger Alkohol)



1,2,3-Propantriol
(Glycerin, Glycerol,
dreiwertiger Alkohol)

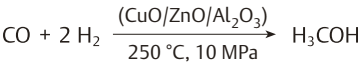




und dementsprechend sind die konjugierten Säuren ($R–OH_2^+$) und Basen (RO^-) stärker sauer als H_3O^+ bzw. stärker basisch als HO^-. Die Anionen H_3CO^- (Methanolat), $H_5C_2—O^-$ (Ethanolat) und allgemein RO^- (Alkanolat) werden am einfachsten durch die Reaktion des Alkohols mit einem Alkalimetall erhalten; diese Reaktion entspricht derjenigen der Alkalimetalle mit Wasser, verläuft aber weniger heftig.

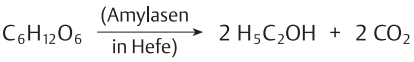
Herstellung von Alkoholen. Alkohole können durch nucleophile Substitution aus Halogenalkanen hergestellt werden (s. S. 514), wichtiger sind jedoch andere Syntheseverfahren.

Methanol-Synthese:

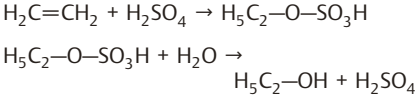


Methanol wird hauptsächlich durch katalytische Hydrierung von Kohlenmonoxid erhalten. Methanol ist sehr giftig, seine Einnahme führt zu Erblindung und kann auch tödlich sein. Weniger giftig ist **Ethanol**, das in alkoholischen Getränken enthalten ist und bei der „alkoholischen Gärung" aus Traubenzucker (Glucose) oder Fruchtzucker (Fructose) in Gegenwart von Hefe entsteht (vgl. Abschnitt 34.2, S. 564). Die Abtrennung des so erhaltenen Ethanols kann durch Destillation erfolgen; dabei wird ein azeotropes Gemisch aus 96% Ethanol und 4% Wasser erhalten (Sdp. 78,17 °C; vgl. Abschnitt 14.10, S. 222). Technisch wird Ethanol auch aus Ethen, das seinerseits aus den Crackgasen des Erdöls gewonnen wird, durch säurekatalysierte Addition von Wasser synthetisiert. Die Reaktion erfolgt in zwei Stufen mit Hilfe von Schwefelsäure. Bei der entsprechenden Reaktion mit Propen wird 2-Propanol (Isopropanol) erhalten (Markovnikov-Regel, s. S. 505).

Alkoholische Gärung:

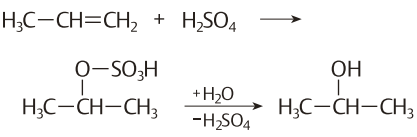


Ethanol-Synthese:

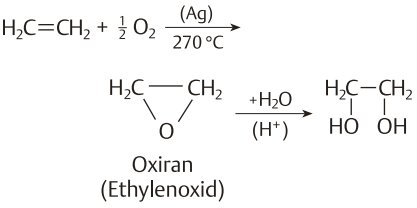


Auch **1,2-Ethandiol (Glykol)** wird aus Ethen über die Zwischenstufe von Oxiran (Ethylenoxid) hergestellt. **Propantriol (Glycerin)** wird aus tierischen und pflanzlichen Fetten gewonnen (s. Abschnitt 34.3, S. 565). Zur Synthese von Alkoholen durch Reduktion von Carbonyl-Verbindungen siehe Seite 524.

Isopropanol-Synthese:



Glykol-Synthese:



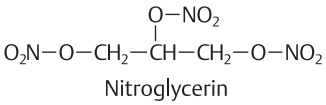
Oxiran
(Ethylenoxid)

Tab. 32.1 Namen und physikalische Eigenschaften einiger Alkohole.

Name	Formel	Smp. /°C	Sdp. /°C	Löslichkeit in Wasser*
Methanol (Methylalkohol)	$H_3C—OH$	–98	65	unbegrenzt
Ethanol (Ethylalkohol)	$H_5C_2—OH$	–115	78	unbegrenzt
1-Propanol (Propylalkohol)	$H_7C_3—OH$	–127	97	unbegrenzt
2-Propanol (Isopropanol)	$(H_3C)_2CH—OH$	–89	82	unbegrenzt
1-Butanol (Butylalkohol)	$H_9C_4—OH$	–90	117	7,9 cg/g
2-Methyl-2-propanol (*tert*-Butanol)	$(H_3C)_3C—OH$	+26	82	unbegrenzt
1-Pentanol	$H_3C—(CH_2)_4—OH$	–78	138	2,4 cg/g
1-Hexanol	$H_3C—(CH_2)_5—OH$	–52	157	0,7 cg/g
Cyclohexanol	$H_{11}C_6—OH$	+25	161	3,6 cg/g
1,2-Ethandiol (Glykol)	$HO—(CH_2)_2—OH$	–13	198	unbegrenzt
1,2,3-Propantriol (Glycerin, Glycerol)	$HO—CH_2—CH(OH)—CH_2—OH$	+18	290	unbegrenzt

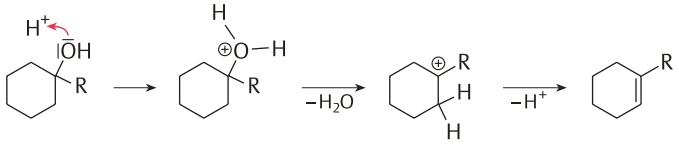
* bei 20 °C

Alkohole finden vielfach Verwendung als Lösungsmittel und spielen als Ausgangsstoffe zur Synthese zahlreicher organischer Verbindungen eine wichtige Rolle. 1,2-Ethandiol (Glykol) wird als Frostschutzmittel für Kühlwasser eingesetzt, 1,2,3-Propantriol (Glycerin) als Zusatzstoff für Kosmetika und vor allem zur Herstellung von Sprengstoffen („Nitroglycerin" = Salpetersäuretriester des Glycerins).

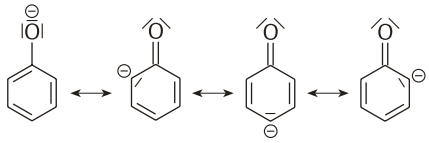


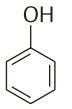
Nitroglycerin

Die säurekatalysierte **β-Eliminierung** von Wasser aus Alkoholen zu Alkenen verläuft in Umkehrung zu den vorstehend genannten Synthesen. Durch Protonierung der OH-Gruppe entsteht eine gute Abgangsgruppe; nach Abspaltung von Wasser entsteht ein Carbenium-Ion, aus dem sich das Alken bildet. Im Einklang mit der höheren Stabilität von tertiären Carbenium-Ionen verläuft diese *E*1-Reaktion bevorzugt bei tertiären Alkoholen:

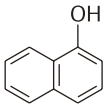


Phenole sind die Hydroxy-Derivate der Arene. Im Gegensatz zu den Alkoholen reagieren ihre wässrigen Lösungen schwach sauer. Die höhere Acidität von Phenol wird der höheren Stabilität des Phenolat-Ions zugeschrieben, in welchem die negative Ladung auf das π-Bindungssystem des aromatischen Rings delokalisiert wird:





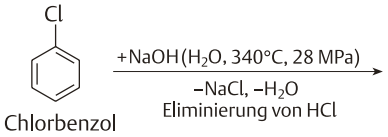
Phenol



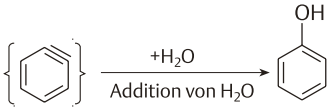
1-Naphthol
(1-Hydroxynaphthalin)

Soweit es nur die Reaktionen der Hydroxy-Gruppe betrifft, sind Phenole den Alkoholen ähnlich. Wenn aber der Benzol-Ring mitbetroffen ist, verhalten sie sich anders. So lassen sich Phenole sehr leicht am Benzol-Ring elektrophil substituieren (z. B. Synthese von 2- und 4-Nitrophenol aus Phenol und Salpetersäure). Technisch wird Phenol aus Chlorbenzol und Natronlauge unter drastischen Reaktionsbedingungen gewonnen. Anders als die entsprechende Substitutionsreaktion eines Halogenalkans zu einem Alkohol, handelt es sich hier nicht um eine einfache nucleophile Substitution; die Reaktion verläuft vielmehr nach dem Eliminierungs-Additions-Mechanismus. Auch 1,2-Dihydroxybenzol (Brenzcatechin) kann entsprechend aus 2-Chlorphenol erhalten werden.

Phenol-Synthese:

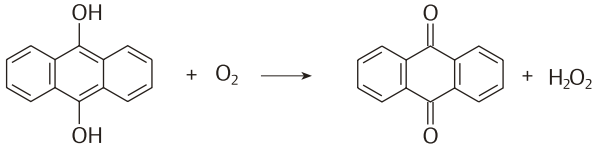


Chlorbenzol



1,2-Dehydrobenzol
Phenol

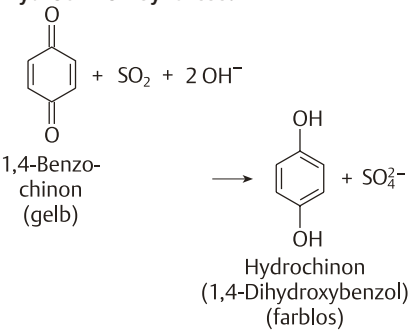
Von den zweiwertigen Phenolen ist das **1,4-Dihydroxybenzol (Hydrochinon)** das Wichtigste. Es wird durch Reduktion aus 1,4-Benzochinon mit Schwefeldioxid erhalten. Hydrochinon ist leicht wieder zum 1,4-Benzochinon oxidierbar, d. h. es wirkt als Reduktionsmittel und wird wegen dieser Eigenschaft als Entwickler in der Photographie verwendet (Reduktion von Silberbromid zu Silber-Metall). Ähnlich ist das Verhalten von 9,10-Dihydroxyanthracen, das ebenfalls leicht zum 9,10-Anthrachinon oxidierbar ist; bei der Oxidation mit Sauerstoff wird dieser zu Wasserstoffperoxid reduziert:



9,10-Dihydroxyanthracen
(9,10-Anthrahydrochinon)

9,10-Anthrachinon

Hydrochinon-Synthese:

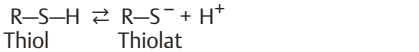


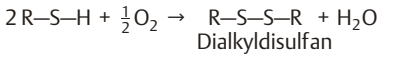
1,4-Benzochinon (gelb)

Hydrochinon
(1,4-Dihydroxybenzol)
(farblos)

Diese Reaktion dient zur technischen Herstellung von Wasserstoffperoxid (vgl. Abschnitt 26.3, S. 391). Mit Wasserstoff kann das 9,10-Anthrachinon am Palladium-Katalysator wieder zum 9,10-Dihydroxyanthracen reduziert und erneut eingesetzt werden.

Thiole (Mercaptane) entsprechen den Alkoholen, haben aber ein Schwefel-Atom anstelle des Sauerstoff-Atoms, R—S—H. Sie verhalten sich ähnlich wie Alkohole, jedoch mit gewissen Abweichungen. Da S···H—S-Wasserstoff-Brücken schwächer als O···H—O-Brücken sind, assoziieren ihre Moleküle schwächer, und sie sind flüchtiger. Ethanthiol, C_2H_5SH, siedet zum Beispiel bei 35 °C (Ethanol bei 78 °C). Es hat einen widerlichen Geruch. Thiole sind etwas stärker sauer als Alkohole. Mit Luftsauerstoff und mit anderen Oxidationsmitteln wird die Thiol-Gruppe oxidiert, wobei Disulfane (Disulfide) mit einer S—S-Bindung entstehen. Mit Reduktionsmitteln kann das Disulfan wieder zum Thiol gespalten werden. Dieses Wechselspiel zwischen Thiol und Disulfan spielt bei Proteinen eine Rolle. In der Biochemie ist Coenzym A ein besonders wichtiges Thiol (S. 560 und 585).





32.4 Ether

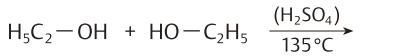
Behandelt man Ethanol mit Schwefelsäure bei 130 bis 140 °C, so kommt es zur Abspaltung von einem Molekül Wasser aus zwei Molekülen Ethanol, und Diethylether wird gebildet. Bei höherer Temperatur entsteht dagegen überwiegend Ethen durch β-Eliminierung von einem Molekül Wasser aus einem Molekül Ethanol.

Ether haben die allgemeine Formel R—O—R. Sie können als Derivate des Wassers betrachtet werden, in dem beide Wasserstoff-Atome durch Alkyl- oder Aryl-Reste ersetzt sind. Die beiden Gruppen R können verschieden sein. Allgemein können Ether aus Halogenalkanen durch nucleophile Substitution mit Alkanolaten erhalten werden *(Williamson-Synthese)*.

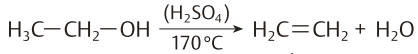
Anders als Alkohol-Moleküle können Ether-Moleküle nicht über Wasserstoff-Brücken assoziieren. Dementsprechend haben Ether wesentlich tiefere Siedepunkte als die Alkohole gleicher Summenformel. Ethanol und Dimethylether sind Konstitutionsisomere, deren Eigenschaften sich deutlich unterscheiden, weil sie unterschiedliche funktionelle Gruppen haben (funktionelle Gruppenisomerie). Ether sind weniger reaktiv als Alkohole. Sie sind mit Wasser kaum mischbar.

Diethylether ist ein gutes, preiswertes, leicht abdestillierbares und deshalb im chemischen Labor oft benutztes Lösungsmittel. Er ist sehr flüchtig (Sdp. 35 °C) und sehr leicht entzündlich. Mischungen von Etherdämpfen mit Luft sind, wie alle Mischungen von brennbaren Gasen mit Luft, explosiv. Diese Eigenschaften führen immer wieder zu Bränden und Unfällen. Eine weitere Gefahr liegt in der Eigenschaft von Dialkylethern mit α-ständigen H-Atomen, beim Stehen an Luftsauerstoff in einer durch Licht induzierten Reaktion Hydroperoxide zu bilden (Autoxidation, vgl. S. 504). Diese Hydroperoxide sind explosiv; da sie wenig flüchtig sind, reichern sie sich beim Abdestillieren des Ethers im Destillationsrückstand an und können dann explodieren. Daher muss beim Umgang mit Ethern im Labor stets auf die Abwesenheit von Peroxiden getestet werden.

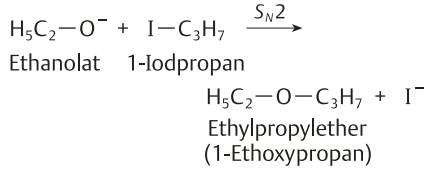
Epoxide oder *Oxirane* sind *cyclische Ether* mit dreigliedriger Ringstruktur. Epoxide bilden sich bei der Oxidation eines Alkens mit einer Peroxocarbonsäure (Epoxidierung). Zur technischen Oxiran-Synthese siehe bei der Glykol-Synthese in der Randspalte auf Seite 518. Oxiran (Ethylenoxid) ist ein wichtiges Zwischenprodukt für chemische Synthesen. Durch die Spannung im Dreiring geht es leicht Reaktionen unter Ringöffnung ein. Nichtionische Tenside (vgl. S. 566) werden zum Beispiel aus einem Alkohol und Oxiran hergestellt:

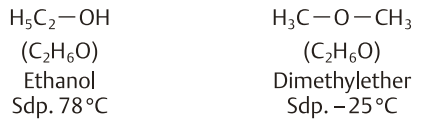


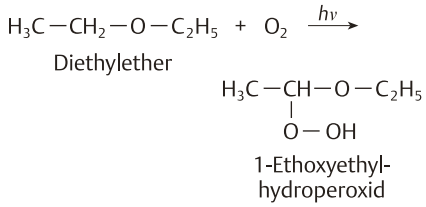
Bei höherer Temperatur:



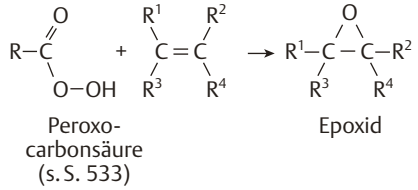
Beispiel für die Williamson-Synthese:

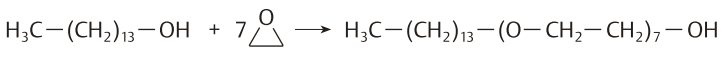




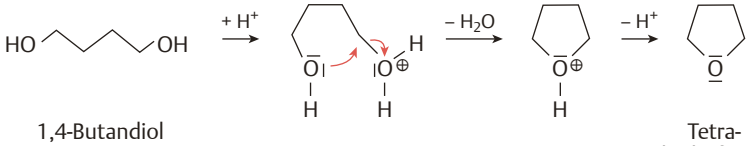


Epoxidierung:

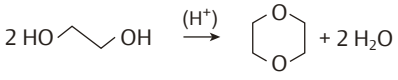




Tetrahydrofuran und Dioxan sind beliebte Lösungsmittel, die aus Diolen durch Wasserabspaltung in saurer Lösung hergestellt werden:

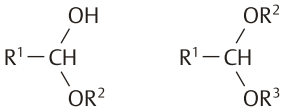


1,4-Butandiol — Tetrahydrofuran



Glykol — Dioxan

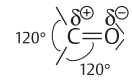
Während Alkohole mit zwei OH-Gruppen am selben C-Atom in der Regel instabil sind, gilt entsprechendes nicht für Ether. Verbindungen mit zwei OR-Gruppen am selben C-Atom nennt man *Acetale*, solche mit einer OR- und einer OH-Gruppe *Halbacetale*.



Halbacetal — Acetal

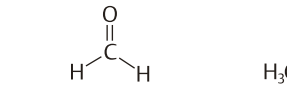
32.5 Carbonyl-Verbindungen

Ein Kohlenstoff-Atom kann mit einem Sauerstoff-Atom eine Doppelbindung eingehen und die *Carbonyl-Gruppe* bilden. Sauerstoff-Atom, Kohlenstoff-Atom und die an das Kohlenstoff-Atom gebundenen Atome liegen in einer Ebene, die Bindungswinkel liegen bei 120°. Die Carbonyl-Doppelbindung ist deutlich reaktiver als die C=C-Doppelbindung in Alkenen, denn wegen der hohen Elektronegativität des O-Atoms hat sie eine ausgeprägte Dipolarität. Die positive und negative Partialladung am C- bzw. O-Atom führt dazu, dass elektrophile Gruppen immer am O-Atom und nucleophile Gruppen immer am C-Atom der Carbonyl-Gruppe angreifen.

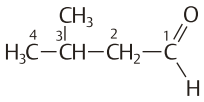


Carbonyl-Gruppe

Wenn mindestens ein H-Atom an die Carbonyl-Gruppe gebunden ist, nennt man die Verbindung einen **Aldehyd**. Zur systematischen Benennung von Aldehyden erhalten die Namen der zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffe die Endung *-al*; zur Bezeichnung der Position von Substituenten werden die C-Atome ab dem Carbonylkohlenstoff-Atom (C-1) nummeriert. Mit der Nachsilbe *-carbaldehyd* und der Vorsilbe *Formyl-* kann die Aldehyd-Gruppe als funktionelle Gruppe besonders gekennzeichnet werden.

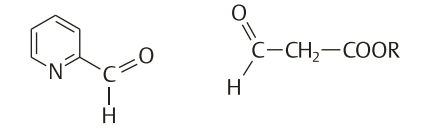


Methanal (Formaldehyd; sprich: Form-aldehyd) — Ethanal (Acetaldehyd)

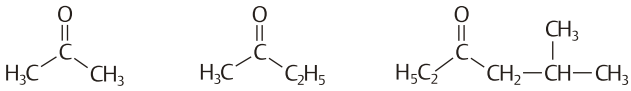


3-Methylbutanal

In einem **Keton** ist die Carbonyl-Gruppe an zwei Alkyl- oder Aryl-Gruppen gebunden, die voneinander verschieden sein können. Der Name eines Ketons erhält die Endung *-on* oder das O-Atom wird als Substituent betrachtet und mit *Oxo-* bezeichnet. Zahlen dienen zur Bezeichnung der Position der Carbonyl-Gruppe und von Substituenten, wobei entlang der längsten Kette gezählt wird, welche die Carbonyl-Gruppe enthält; diese erhält die niedrigste mögliche Zahl.



2-Formylpyridin (2-Pyridincarbaldehyd) — 3-Oxopropansäureester (Formylessigsäureester)

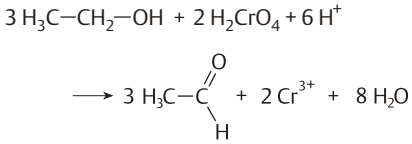


Propanon (Aceton) — Butanon (Ethylmethylketon) — 5-Methyl-3-hexanon

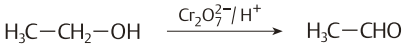
Aldehyde entstehen bei der Oxidation von *primären* Alkoholen unter milden Bedingungen. Ein geeignetes Oxidationsmittel ist Chromsäure, H_2CrO_4, die aus Dichromat oder Chromtrioxid, CrO_3, in wässriger schwefelsaurer Lösung entsteht. Für Reaktionen dieser Art wird häufig eine vereinfachte Schreibweise für die Reaktionsgleichung benutzt, bei der das Oxidationsmittel auf den Reaktionspfeil geschrieben wird und nur der organische Reaktand und das Produkt angezeigt werden.

Aldehyd-Synthesen

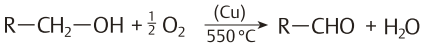
Durch Oxidation mit Chrom(VI):



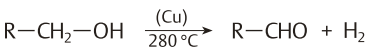
Kurzschreibweise



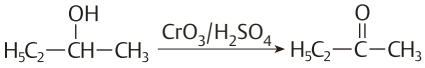
Aldehyd-Synthese durch Oxidation mit Luftsauerstoff:

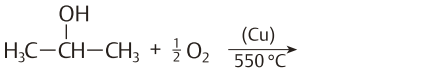


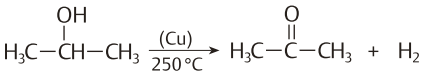
Durch Dehydrierung:

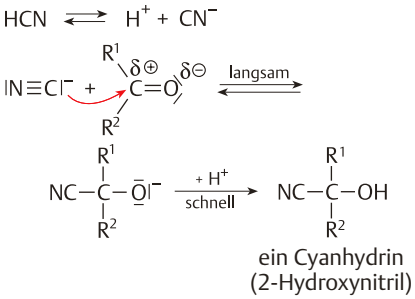


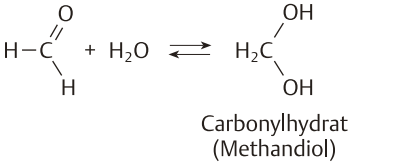
Keton-Synthesen:

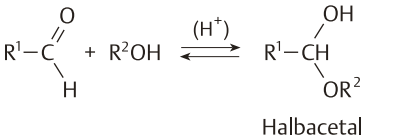


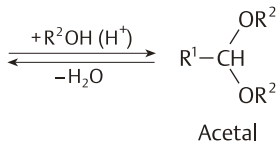












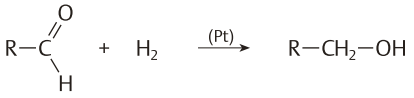
Bei den Reaktionen muss dafür Sorge getragen werden, dass die in wässriger Lösung leicht eintretende Weiteroxidation des gebildeten Aldehyds zur Carbonsäure verhindert wird (vgl. Abschnitt 32.6, S. 525 f.). Dies kann durch rasches Abdestillieren des meist leichtflüchtigen Aldehyds aus dem Reaktionsgemisch erreicht werden oder durch Verwendung wasserfreier Lösungsmittel und darin löslicher Chrom(VI)-Verbindungen (z. B. $CrO_3(C_5H_5N)_2$, Collins-Reagens).

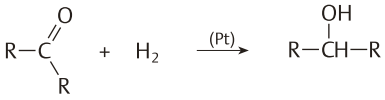
Die Oxidation des Alkohols kann auch mit Luftsauerstoff in der Gasphase am Kupfer-Kontakt durchgeführt werden. Diese Oxidation findet selbst in Abwesenheit von Sauerstoff statt. In diesem Fall wird ein Wasserstoff-Molekül vom Alkohol-Molekül abgespalten. Der Vorgang wird *Dehydrierung* genannt (daher auch der Name Aldehyd: *Al*cohol *dehyd*rogenatus). Die Gefahr der Weiteroxidation des Aldehyds ist dabei nicht gegeben.

Führt man die entsprechenden Oxidationsreaktionen mit *sekundären* Alkoholen durch, so entstehen Ketone. Tertiäre Alkohole lassen sich nicht ohne Zerstörung des Kohlenstoff-Gerüsts des Moleküls oxidieren.

Zur Synthese aromatischer Ketone s. S. 528 (Friedel-Crafts-Acylierung). Spezielle Ketone sind durch Claisen-Kondensation und Folgereaktionen zugänglich (s. S. 531).

Reaktionen der Carbonyl-Verbindungen sind vor allem Additionsreaktionen, die mit vielen Reagenzien leicht durchführbar sind. Dabei sind Aldehyde im Allgemeinen reaktiver als Ketone. Auch Wasserstoff kann in Anwesenheit eines Nickel- oder Platin-Katalysators addiert werden; dabei entstehen in Umkehrung der obengenannten Synthesereaktionen primäre bzw. sekundäre Alkohole:



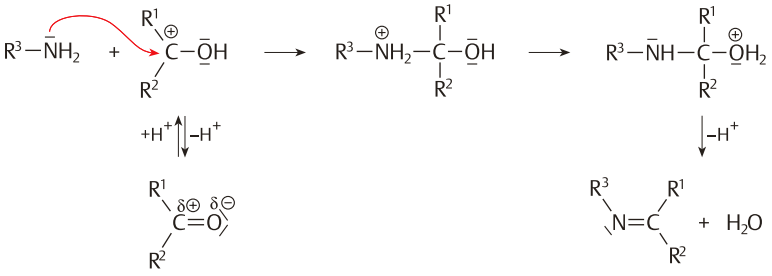


Bei der **Addition von unsymmetrischen Reagenzien** (wie z. B. Cyanwasserstoff) addiert sich der positivere Teil (das Proton) an das Sauerstoff-Atom und der negativere Teil (Cyanid-Ion) an das Kohlenstoff-Atom der Carbonyl-Gruppe. Der Reaktionsmechanismus ist als nucleophiler Angriff der anionischen Lewis-Base (CN^--Ion) an das positivierte Kohlenstoff-Atom des Ketons zu verstehen, gefolgt von der Anlagerung eines Protons. Cyanhydrine (2-Hydroxynitrile) sind Zwischenprodukte bei der Synthese bestimmter Carbonsäuren (s. S. 530).

Die **Addition von Wasser** an einen Aldehyd führt zu einem geminalen Diol oder Carbonylhydrat (geminal = zwei gleiche Gruppen am selben Atom). In der Regel ist dieses instabil (Erlenmeyer-Regel, S. 517). Es gibt jedoch Ausnahmen. In der wässrigen Lösung von Formaldehyd liegt das Gleichgewicht auf der Seite des Carbonylhydrats, und mit elektronenziehenden Resten wie $-CCl_3$ ist das Diol $Cl_3C-CH(OH)_2$ (Chloralhydrat) stabiler als der Aldehyd.

Bei der **Addition eines Alkohols** an einen Aldehyd entsteht ein Halbacetal, das mit weiterem Alkohol zu einem Acetal weiterreagieren kann. Es handelt sich um Gleichgewichtsreaktionen, die durch Säuren katalysiert werden. Zur Acetalbildung benötigt man einen Alkohol-Überschuss. Acetale sind stabil gegen Basen, Grignard-Reagenzien und Reduktionsmittel. Will man mit diesen Reagenzien Reaktionen an Aldehyden durchführen, ohne dass die Aldehyd-Gruppe angegriffen wird, so kann man sie durch Acetal-Bildung schützen. Danach wird der Aldehyd durch Abspaltung des Alkohols in saurer Lösung wieder zurückgebildet.

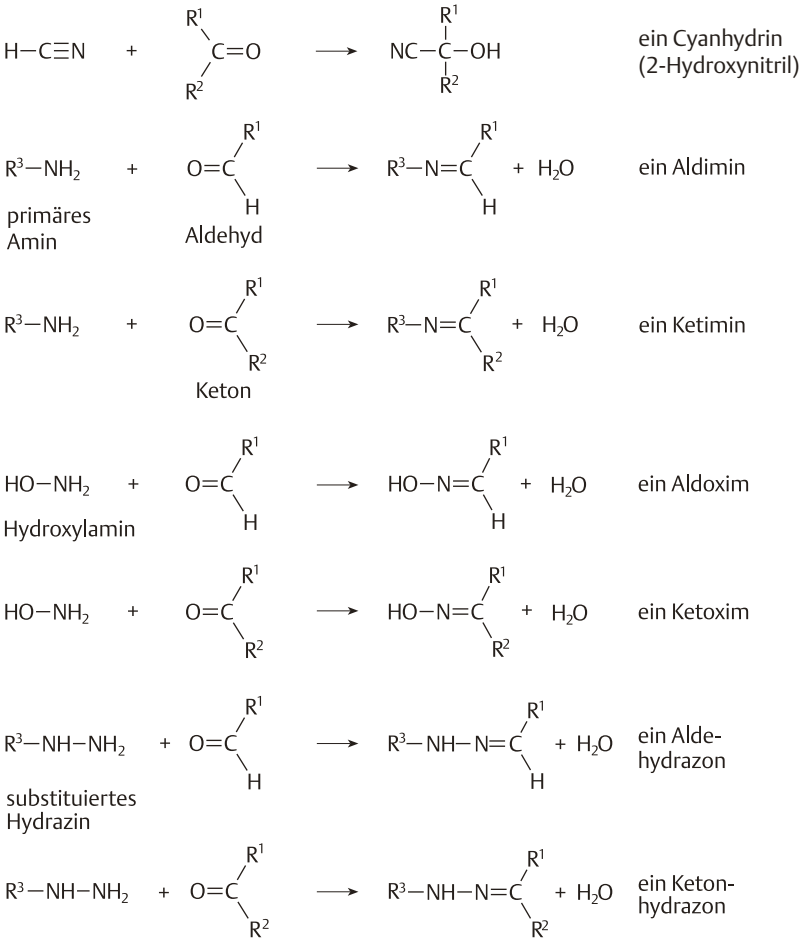
Verbindungen mit NH_2-Gruppen, nämlich Amine $R-NH_2$, Hydroxylamin $HO-NH_2$ und Hydrazin-Derivate $R-NH-NH_2$, addieren sich in schwach saurer Lösung (*p*H = 5) ebenfalls an Aldehyde und Ketone. Dabei greift das einsame Elektronenpaar am N-Atom das Carbonylkohlenstoff-Atom nucleophil an, nachdem die Carbonyl-Gruppe durch Protonierung am O-Atom aktiviert wurde. Das primär entstehende Additionsprodukt ist jedoch nicht stabil, es spaltet ein Wasser-Molekül ab. Diese Art von Reaktionsablauf nennt man einen **Additions-Eliminierungs-Mechanismus:**



Imin: R^3 gleich H, Alkyl oder Aryl; Oxim: R^3 gleich OH; Hydrazon: R^3 gleich $NH-R^4$

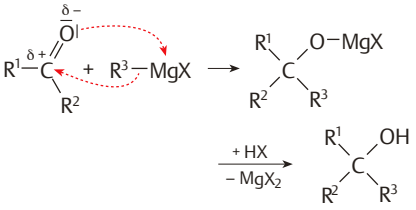
Wegen der Abspaltung von Wasser spricht man von einer Kondensationsreaktion. Die Reaktionsprodukte sind Imine, Oxime oder Hydrazone.

Additionsreaktionen von Carbonyl-Verbindungen



R^1, R^2: Alkyl, Aryl; R^3: H, Alkyl, Aryl, spezielle Substituenten

Reaktionen von Carbonyl-Verbindungen mit Grignard-Verbindungen
(der tatsächliche Mechanismus ist etwas komplizierter als hier angedeutet)



R^1, R^2, R^3 = gleiche oder verschiedene Alkyl- oder Aryl-Gruppen; R^1, R^2 auch H

Produkt:
primärer Alkohol wenn R^1, R^2 = H
sekundärer Alkohol wenn R^2 = H
tertiärer Alkohol wenn R^1, $R^2 \neq$ H

Gesellschaft Deutscher Chemiker

Georg Wittig
* 1897 Berlin
† 1987 Heidelberg

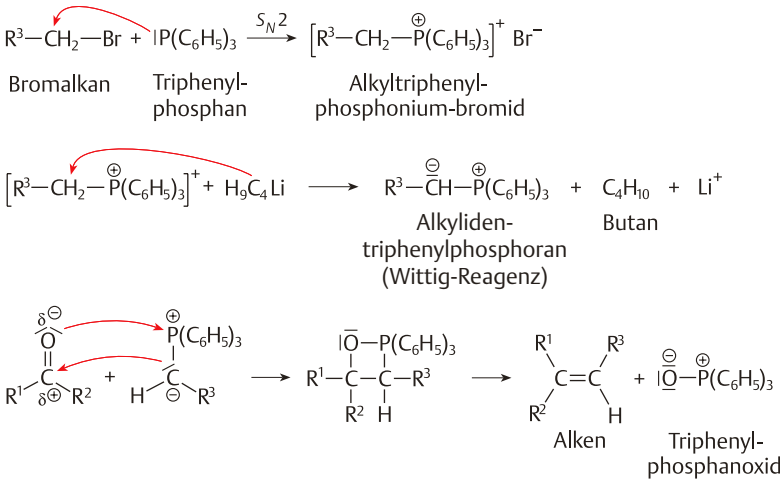
Eine wichtige Additionsreaktion der Carbonyl-Verbindungen erfolgt **mit Grignard-Verbindungen** R—MgX (R = Alkyl, Aryl; X = Halogen; vgl. Abschnitt 32.2, S. 516). Das Magnesium-Atom ist das elektropositivste Atom in der Grignard-Verbindung, es wird an das Sauerstoff-Atom gebunden, während der Rest R an das Kohlenstoff-Atom der Carbonyl-Gruppe gebunden wird. Das primär entstehende Additionsprodukt wird leicht mit Wasser oder verdünnten Säuren (HX) zersetzt.

Das Endprodukt der Reaktion eines Aldehyds mit einer Grignard-Verbindung ist ein sekundärer Alkohol. Verwendet man Formaldehyd, so entsteht ein primärer Alkohol. Mit Ketonen entstehen tertiäre Alkohole. Bei allen diesen Reaktionen werden unter Reduktion der Carbonyl-Verbindungen zu Alkoholen neue C—C-Bindungen geknüpft. Man spricht deshalb von einer *aufbauenden Reduktion*. Die erhaltenen Alkohole können zu neuen Carbonyl-Verbindungen oxidiert, durch β-Eliminierung von Wasser in Alkene überführt oder durch andere Reaktionen zu weiteren Produkten umgesetzt werden.

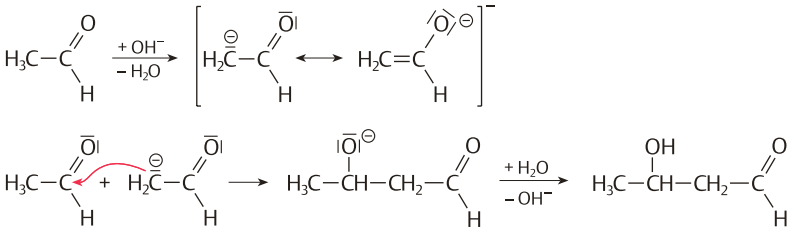
Außer mit Grignard-Verbindungen können Carbonyl-Verbindungen auch mit weiteren Reduktionsmitteln zu Alkoholen reduziert werden. Zu nennen sind Natrium-tetrahydridoborat ($NaBH_4$, „Natriumborhydrid“, vgl. S. 441) und Wasserstoff am Platin-Katalysator.

Eine Additionsreaktion von Carbonyl-Verbindungen, die zur Synthese von Alkenen dient, ist die **Wittig-Reaktion**. Zunächst wird ein Alkylidentriphenylphosphoran (Wittig-Reagenz) in zwei Schritten hergestellt, das dann an eine Carbonyl-Gruppe addiert wird. Im Alkylidentriphenylphosphoran ist das Phosphor-Atom weniger elektronegativ als das benachbarte Kohlenstoff-Atom, es kommt deshalb zur Knüpfung einer neuen C—C-Bindung, während sich das P-Atom mit dem O-Atom der Carbonyl-Gruppe verbindet. Nach Abspaltung von Triphenylphosphanoxid entsteht ein neues Alken.

Wittig Reaktion:

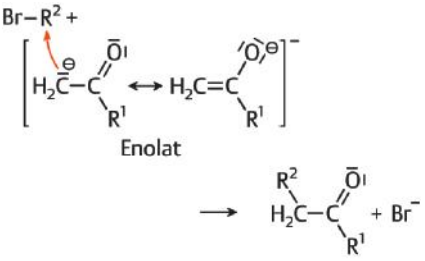


Die **Aldoladdition** ist eine Reaktion, bei der ein Aldehyd oder Keton eine Additionsreaktion mit sich selbst eingeht:



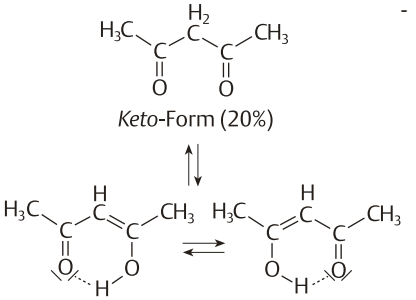
Diese Reaktion wird sowohl durch Basen (nach dem vorstehenden Mechanismus) als auch durch Säuren katalysiert. Sie ist außer in der synthetischen organischen Chemie auch bei biochemischen Prozessen von Bedeutung.

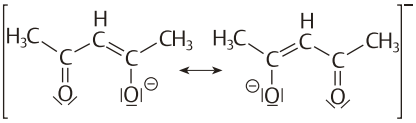
Der erste Schritt dieser Reaktion zeigt eine weitere reaktive Stelle bei Carbonylverbindungen: das α-C-Atom, d. h. das Atom neben dem C-Atom der Carbonylgruppe. Die daran gebundenen H-Atome zeigen eine leichte Acidität und können durch starke Basen abgespalten werden, unter Bildung eines Enolat-Anions. Ein Enol (Alkenol) ist ein ungesättigter Alkohol, der im Allgemeinen instabil ist und sich zu dem Aldehyd oder Keton umlagert, mit dem er isomer ist. Die partielle Ladung am α-C-Atom des Enolats ermöglicht es elektrophilen Gruppen, sich dort anzulagern. Zum Beispiel reagieren Enolate mit Halogenalkanen unter C—C-Knüpfung.



Diketone verfügen über zwei Carbonyl-Gruppen. Unter ihnen nehmen die 1,3-Diketone eine Sonderstellung ein; in 1,3-Diketonen befindet sich ein C-Atom zwischen den Carbonyl-Gruppen. Sie zeigen die Erscheinung der *Keto-Enol-Tautomerie*. Allgemein versteht man unter **Tautomerie** das Auftreten zweier konstitutionsisomerer Verbindungen, die sich nur durch die Stellung eines Wasserstoff-Atoms unterscheiden. Im Falle der Keto-Enol-Tautomerie ist das eine Isomere ein Keton, das andere ein ungesättigter Alkohol, d. h. ein Alkenol (Enol). Die beiden Isomeren stehen miteinander in einem temperatur- und lösungsmittelabhängigen Gleichgewicht. In den 1,3-Diketonen wird die Enol-Form durch die Ausbildung der Wasserstoff-Brücke besonders begünstigt. Die Hydroxy-Gruppe ist stärker sauer als in normalen Alkoholen. Im Enolat-Anion des Diketons ist die negative Ladung delokalisiert. Solche Enolate bilden mit zahlreichen Metall-Ionen stabile Chelat-Komplexe (vgl. Abschnitt 30.1, S. 480).

Keto-Enol-Tautomerie bei 1,3-Diketonen
am Beispiel von 2,4-Pentandion (Acetylaceton)

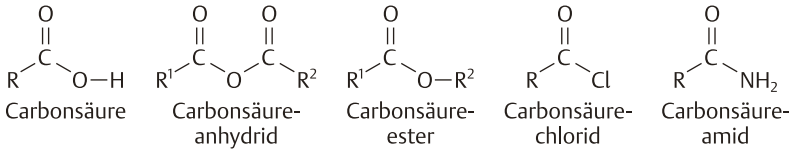




Enolat-Anion des 2,4-Pentandions

32.6 Carbonsäuren und ihre Derivate

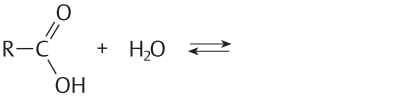
Die funktionelle Gruppe einer Carbonsäure ist die **Carboxy-Gruppe**, —COOH (oder $-CO_2H$). Es ist eine Carbonyl-Gruppe, die an eine OH-Gruppe gebunden ist. Außerdem betrachten wir die wichtigsten Carbonsäure-Derivate mit folgenden funktionellen Gruppen:



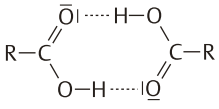
Carbonsäuren sind schwache Säuren. Die Dissoziationskonstanten (pK_S-Werte) einiger Vertreter sind in Tab. 32.2 aufgeführt.

Bei der Deprotonierung einer Carbonsäure entsteht ein Carboxylat-Ion, in dem die negative Ladung delokalisiert ist. Diese Delokalisierung stabilisiert das Carboxylat-Ion relativ zur Carbonsäure; damit hängt die Acidität der Carbonsäuren zusammen. Mit elektronegativen (elektronenziehenden) Substituenten nimmt die Säurestärke zu, wie an den Dissoziationskonstanten von Chloressigsäure, Trichloressigsäure und Trifluoressigsäure zu erkennen ist.

Im festen Zustand und gelöst in unpolaren Lösungsmitteln, bei den niedermolekularen Vertretern auch im Dampfzustand, sind Carbonsäure-Moleküle über intermolekulare Wasserstoff-Brücken zu dimeren, d. h. aus zwei Bauteilen bestehenden Aggregaten assoziiert.

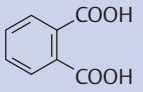


Carboxylat-Ion

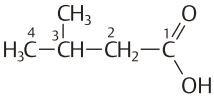


Carbonsäure-Dimeres

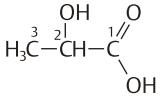
Tab. 32.2 Eigenschaften einiger Carbonsäuren [weitere Carbonsäuren sind in Tab. 34.1 (S. 565) genannt].

Name deutsch	englisch	Formel	Smp. /°C	Sdp. /°C	pK_S (25 °C)[a]
Methansäure (Ameisensäure)	formic acid	HCOOH	8	101	3,7
Ethansäure (Essigsäure)	acetic acid	$H_3C-COOH$	17	118	4,7
Chloressigsäure	chloroacetic acid	$Cl-CH_2-COOH$	63	189	2,9
Trichloressigsäure	trichloroacetic acid	$Cl_3C-COOH$	56	198	0,7
Trifluoressigsäure	trifluoroacetic acid	$F_3C-COOH$	–15	72	0,5
Propansäure (Propionsäure)	propionic acid	H_5C_2-COOH	–21	141	4,9
Butansäure (Buttersäure)	butyric acid	H_7C_3-COOH	–5	164	4,8
Pentansäure (Valeriansäure)	valeric acid	H_9C_4-COOH	–35	186	4,8
Ethandisäure (Oxalsäure)	oxalic acid	HOOC–COOH	190[b]	–	1,2
Propandisäure (Malonsäure)	malonic acid	$HOOC-CH_2-COOH$	135[b]	–	2,8
Butandisäure (Bernsteinsäure)	succinic acid	$HOOC-(CH_2)_2-COOH$	185	235[b]	4,2
Pentandisäure (Glutarsäure)	glutaric acid	$HOOC-(CH_2)_3-COOH$	99	303[b]	4,3
Hexandisäure (Adipinsäure)	adipic acid	$HOOC-(CH_2)_4-COOH$	153	337	4,4
Benzolcarbonsäure (Benzoesäure)	benzoic acid	H_5C_6-COOH	122	249	4,2
Benzol-1,2-dicarbonsäure (*o*-Phthalsäure)	*o*-phthalic acid		227[b]	–	2,9

[a] Bei Dicarbonsäuren ist pK_S nur für die erste Dissoziationsstufe angegeben
[b] Unter Zersetzung oder Umwandlung zum Anhydrid

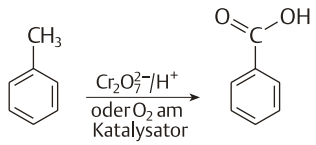


3-Methylbutansäure



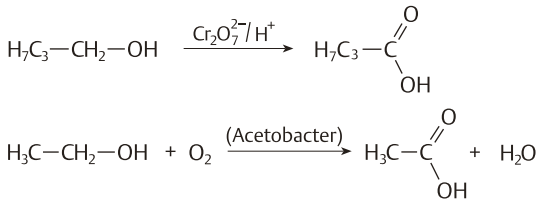
2-Hydroxypropansäure (Milchsäure)

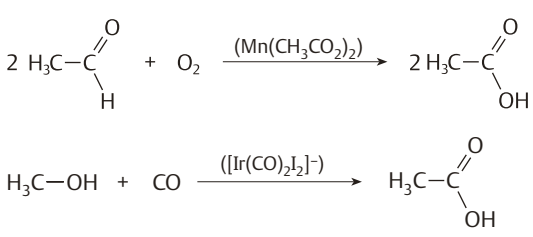
Bei der systematischen **Nomenklatur** erfolgt die Benennung nach dem Kohlenwasserstoff mit gleicher Anzahl von Kohlenstoff-Atomen durch Anhängen des Worts *-säure*. Sind mehrere Carboxy-Gruppen vorhanden, so wird ihre Anzahl durch ein griechisches Zahlwort bezeichnet. Meistens werden die Carbonsäuren allerdings mit ihren Trivialnamen benannt (vgl. Tab. 32.2). Zur Bezeichnung der Position von Substituenten werden die C-Atome ab dem C-Atom der Carboxy-Gruppe nummeriert. Hängt die Carboxy-Gruppe an einem ringförmigen Molekülgerüst, so kann das Wort -carbonsäure an den Kohlenwasserstoffnamen angefügt werden; das C-Atom der Carboxy-Gruppe wird dann bei der Nummerierung der C-Atome nicht mitgezählt.



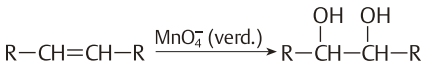
Toluol — Benzoesäure

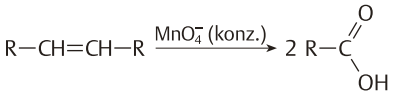
Die **Herstellung** von Carbonsäuren durch Oxidation von primären Alkoholen oder von Aldehyden wird häufig mit Dichromat oder Permanganat durchgeführt. **Essigsäure** wird durch enzymatische (biochemische) Oxidation von Ethanol, durch Oxidation von Acetaldehyd mit Luftsauerstoff oder aus Methanol und Kohlenmonoxid hergestellt. Bei Alkylarenen wird unter oxidierenden Bedingungen in der Alkyl-Kette eine Carboxy-Gruppe gebildet. Dabei wird der aromatische Ring wegen seiner besonderen Stabilität intakt gelassen.

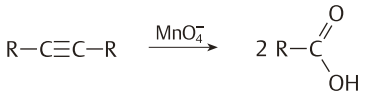




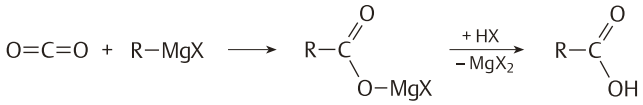
Bei der Oxidation von ungesättigten Kohlenwasserstoffen entstehen je nach Reaktionsbedingungen unterschiedliche Produkte. Verdünnte wässrige Permanganat-Lösung oxidiert Alkene zu 1,2-Diolen (Glykolen). Unter drastischeren Reaktionsbedingungen (höhere Konzentration und Temperatur) wird die Kohlenstoff-Kette aufgebrochen unter Bildung von Carbonsäuren. Auch Alkine reagieren auf diese Weise.



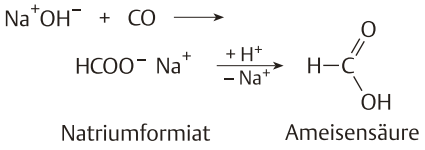


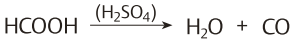


Anstelle der Oxidationsreaktionen ist die Gewinnung von Carbonsäuren auch durch Reduktion von Kohlendioxid mit Grignard-Verbindungen möglich. Die Reaktion entspricht der Addition von Grignard-Verbindungen an Ketone:

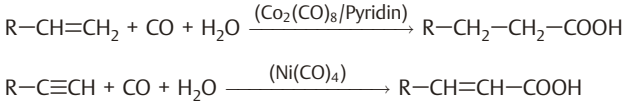


Ameisensäure (Methansäure) wird aus Kohlenmonoxid und Natriumhydroxid unter Druck gewonnen. Umgekehrt zersetzt sich Ameisensäure bei Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure (Labormethode zur Herstellung von Kohlenmonoxid). Im Gegensatz zu den anderen Carbonsäuren ist Ameisensäure leicht zu Kohlendioxid und Wasser oxidierbar. Die Salze der Ameisensäure, mit dem Anion $HCOO^-$, werden Formiate genannt.

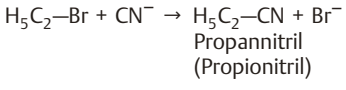


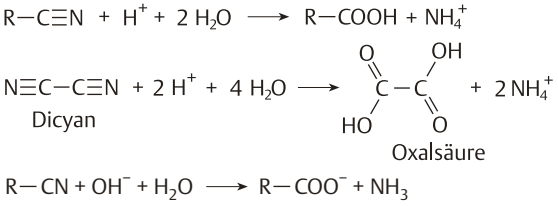


Die **Hydrocarboxylierung** ist eine Reaktion, bei der eine Carbonsäure aus einem Alken oder Alkin und Kohlenmonoxid entsteht:

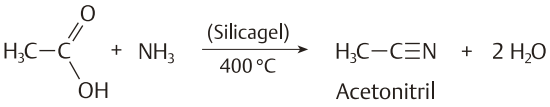


Organische Cyanide (Alkylcyanide) der allgemeinen Formel R–CN werden **Nitrile** (Carbonsäurenitrile) genannt. Sie können durch nucleophile Substitution aus Halogenalkanen mit Cyanid-Ionen hergestellt werden; dabei verlängert sich das Kohlenstoffatom-Gerüst um ein C-Atom. Nitrile hydrolysieren in stark saurer oder basischer Lösung zu Carbonsäuren bzw. deren Salzen. Dicarbonsäuren können aus Dinitrilen hergestellt werden.





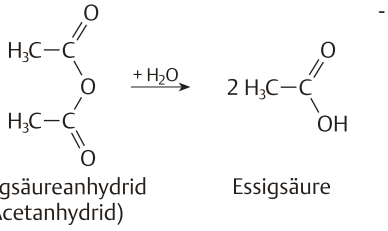
Umgekehrt entstehen Nitrile aus Carbonsäuren und Ammoniak unter wasserentziehenden Bedingungen:



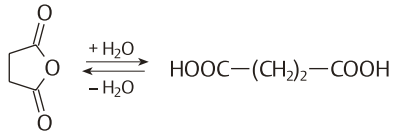
Wegen dieser Reaktion werden Nitrile als Derivate der Carbonsäuren angesehen.

Carbonsäureanhydride sind Verbindungen, die durch Abspaltung von einem Molekül Wasser aus zwei Carbonsäure-Gruppen entstehen und die mit Wasser wieder zu Carbonsäuren reagieren. Dicarbonsäuren mit zwei oder drei Kohlenstoff-Atomen zwischen den beiden Carboxy-Gruppen wie zum Beispiel Bernsteinsäure oder Maleinsäure bilden cyclische Anhydride. Carbonsäureanhydride reagieren auch mit Alkoholen, Ammoniak und Aminen:

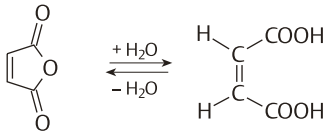
Reaktionen von Carbonsäureanhydriden mit Wasser:



Essigsäureanhydrid (Acetanhydrid) — Essigsäure

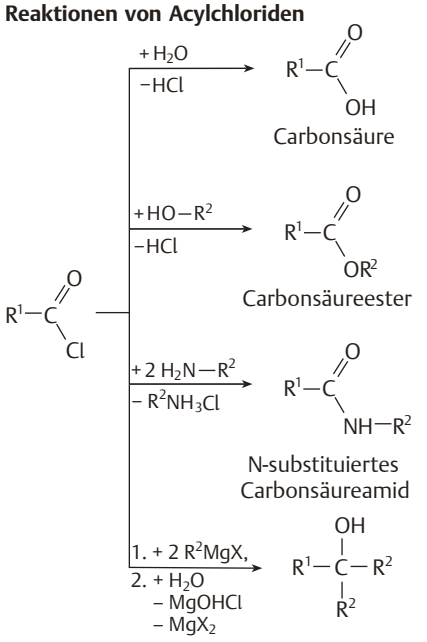


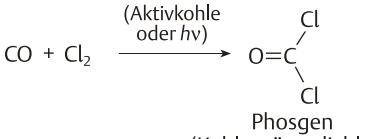
Bernsteinsäureanhydrid — Bernsteinsäure



Maleinsäureanhydrid — Maleinsäure

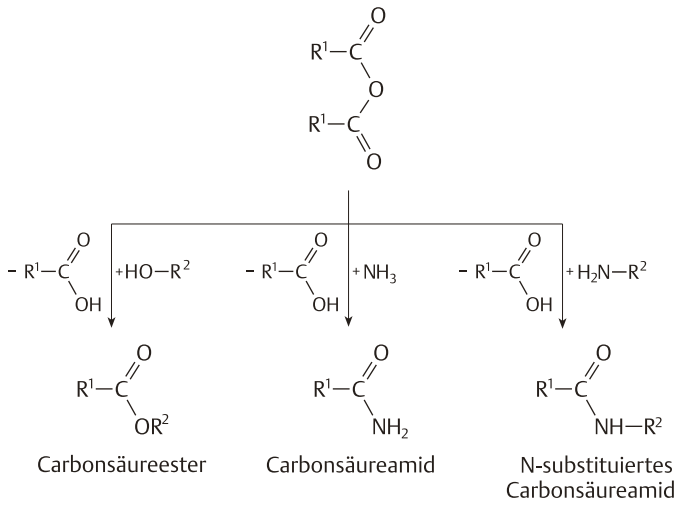
Reaktionen von Acylchloriden





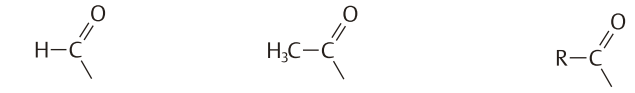
Phosgen (Kohlensäuredichlorid)

$Cl_2CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + 2\ HCl$



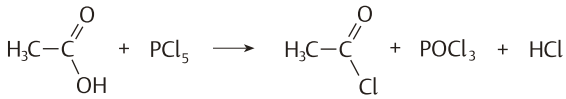
Carbonsäureester — Carbonsäureamid — N-substituiertes Carbonsäureamid

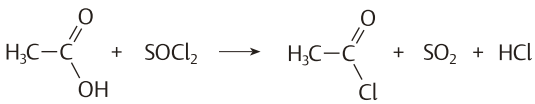
Essigsäureanhydrid wird auf diese Weise vielfach zur Einführung der *Acetyl-Gruppe* $H_3C—CO—$ in organische Verbindungen eingesetzt. Die Acetyl-Gruppe ist ein Bestandteil in zahlreichen Verbindungen (Pharmazeutika, Farbstoffe u. a.). Der Rest R—CO— einer beliebigen Carbonsäure wird *Acyl-Gruppe* genannt.



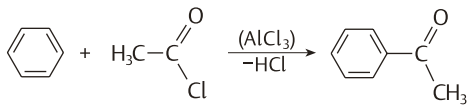
Formyl-Gruppe — Acetyl-Gruppe — Acyl-Gruppe

Zur Einführung von Acyl-Gruppen eignen sich auch die **Carbonsäurechloride** (Acylchloride, Alkanoylchloride), die aus Carbonsäuren mit Phosphor(V)-chlorid oder Thionylchlorid hergestellt werden können:





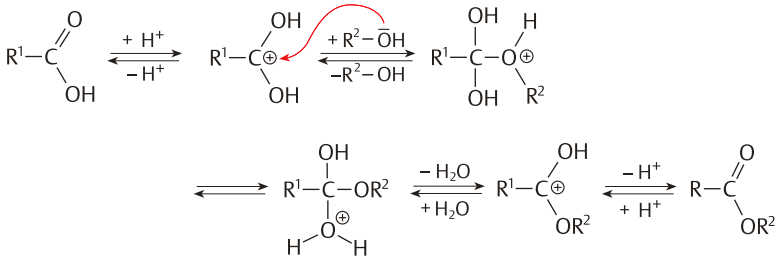
Carbonsäurechloride reagieren genauso wie Carbonsäureanhydride mit Wasser, Alkoholen, Ammoniak, primären und sekundären Aminen zu den gleichen Produkten. Außerdem kann man Acyl-Gruppen mit Hilfe einer **Friedel-Crafts-Reaktion** (vgl. Abschnitt 31.7, S. 508) in Arene einführen und so aromatische Ketone herstellen:



Methylphenylketon (Acetophenon, Acetylbenzol)

Ein besonderes Säurechlorid ist das Kohlensäuredichlorid (Carbonylchlorid, $COCl_2$). Es ist unter dem Namen Phosgen bekannt und wird aus Kohlenmonoxid und Chlor photochemisch oder an einem Katalysator synthetisiert. Wie alle Carbonsäurechloride reagiert es mit Wasser, wenn auch relativ langsam. Phosgen ist ein farbloses, erstickend riechendes und sehr giftiges Gas (Sdp. 8 °C), das vielfache Anwendungen in der synthetischen Chemie findet.

Ein **Carbonsäureester** ist das Produkt der Reaktion eines Alkohols mit einem Carbonsäureanhydrid oder einem Acylhalogenid. Carbonsäureester entstehen auch aus Carbonsäuren und Alkoholen; dabei handelt es sich um eine Gleichgewichtsreaktion, die durch Säuren katalysiert wird. Die zugesetzte Säure beschleunigt die Reaktion durch Protonierung des Carbonylsauerstoff-Atoms; dadurch wird der nucleophile Angriff der Carbonyl-Gruppe durch das O-Atom des Alkohols erleichtert:

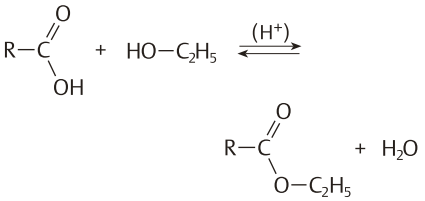


Der Reaktionsablauf ist ein Additions-Eliminierungs-Mechanismus, da hier zunächst ein Molekül addiert wird (der Alkohol R^2-OH) und dann ein anderes abgespalten wird (H_2O). Auch die auf der vorigen Seite genannten Reaktionen von Carbonsäureanhydriden und -chloriden mit Wasser, Alkohol oder Amin verlaufen nach diesem Mechanismus.

Durch geeignete Reaktionsbedingungen kann die Lage des Gleichgewichts in die gewünschte Richtung (Ester-Bildung oder Ester-Spaltung) gelenkt werden.

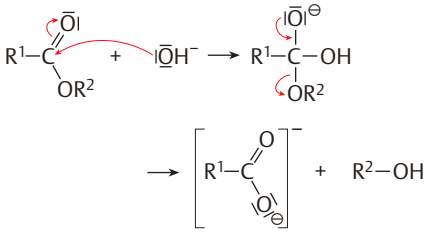
Unter basischen Bedingungen wird das Gleichgewicht zugunsten der Ester-Spaltung verschoben, und statt der Säure wird ein Carboxylat erhalten. Diese Reaktion wird *Verseifung* genannt, weil bei der alkalischen Hydrolyse von Fetten (Glycerintriester höherer Carbonsäuren, vgl. S. 565) Seifen (Alkalimetall-Salze höherer Carbonsäuren) entstehen.

Die niedermolekularen Carbonsäureester sind Flüssigkeiten von fruchtartigem Geruch und kommen häufig als Aromastoffe in Früchten vor. Essigsäureethylester ist ein gutes Lösungsmittel.



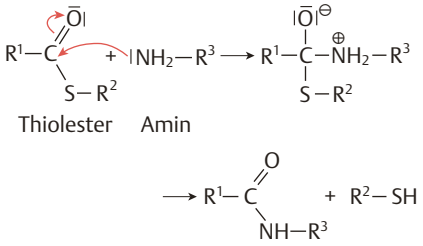
Essigsäureethylester
(Ethylacetat)

Carbonsäureester-Verseifung:



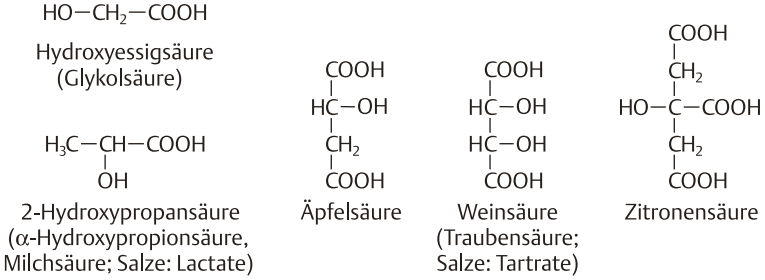
Thiolester haben den gleichen Aufbau wie Ester, jedoch ist ein O-Atom der Carboxy-Gruppe durch ein Schwefel-Atom ersetzt. Es sind reaktive Verbindungen, die ähnlich wie Acylchloride reagieren (vgl. Randspalte auf der vorigen Seite). Der Thiolester aus Essigsäure und Coenzym A, einem Thiol, spielt als „aktivierte Essigsäure" in biochemischen Systemen eine zentrale Rolle als Energie- und Acetyl-Gruppenüberträger (s. S. 560 und S. 585).

Acetyl-Übertragung auf ein Amin:



Thiolester Amin

In **Hydroxycarbonsäuren** ist neben der OH-Gruppe der Carboxy-Gruppe eine weitere OH-Gruppe an einem der Kohlenstoff-Atome einer Carbonsäure gebunden. Anstelle der Positionsbezeichnung der Hydroxy-Gruppe durch die Nummer des substituierten C-Atoms werden oft griechische Buchstaben benutzt, wobei das Atom C-2 den Buchstaben α erhält: α-Hydroxypropionsäure = 2-Hydroxypropansäure (Milchsäure). Viele Hydroxycarbonsäuren kommen in der Natur vor und spielen bei biochemischen Prozessen eine Rolle. Dies gilt insbesondere für einige Hydroxydicarbonsäuren und -tricarbonsäuren.



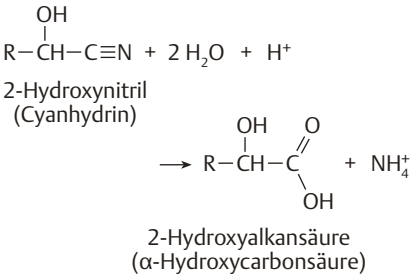
Hydroxyessigsäure (Glykolsäure)

2-Hydroxypropansäure (α-Hydroxypropionsäure, Milchsäure; Salze: Lactate)

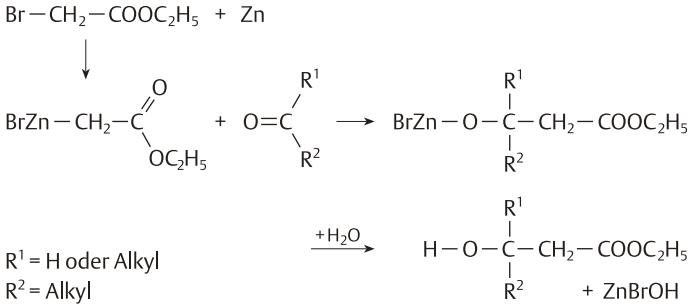
Äpfelsäure

Weinsäure (Traubensäure; Salze: Tartrate)

Zitronensäure

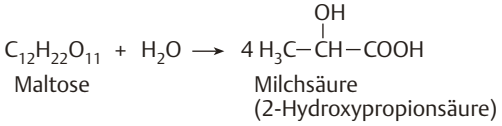


2-Hydroxycarbonsäuren können durch Hydrolyse von 2-Hydroxynitrilen (Cyanhydrinen, vgl. S. 522) hergestellt werden. Ein weiteres Verfahren ist die Reformatsky-Reaktion:

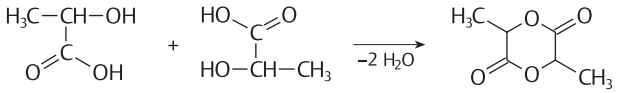


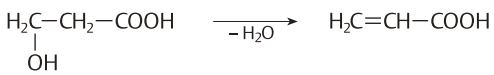
Die Reaktion läuft so ab wie zwischen Grignard-Verbindungen und Carbonyl-Verbindungen (S. 524). Grignard-Verbindungen greifen auch die C=O-Bindung des Esters an, bei den weniger reaktiven Zink-Verbindungen ist dies nicht der Fall.

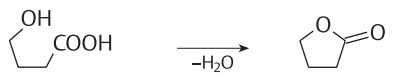
Milchsäure entsteht bei der Vergärung von Lactose (Milchzucker) und wird technisch durch eine ähnliche biochemische Reaktion hergestellt. Aus Stärke (aus Kartoffeln oder Getreide) wird zunächst Maltose (Malzzucker) mittels des Enzyms (biochemischer Katalysator) Diastase erzeugt; die Maltose wird dann in Gegenwart geeigneter Bakterien (*Bacillus delbrückii*) zu Milchsäure vergoren:

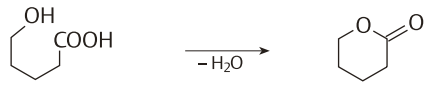


Hydroxycarbonsäuren spalten beim Erhitzen Wasser ab, wobei sie sich je nach Stellung der Hydroxy-Gruppe unterschiedlich verhalten. Bei 2-Hydroxyalkansäuren entsteht aus zwei Säure-Molekülen ein Molekül eines cyclischen Carbonsäureesters (**Lactid**). 3-Hydroxyalkansäuren spalten intramolekular Wasser ab unter Bildung von 2-Alkensäuren. 4- und 5-Hydroxyalkansäuren spalten intramolekular Wasser ab unter Bildung von cyclischen Carbonsäureestern, den **Lactonen.**

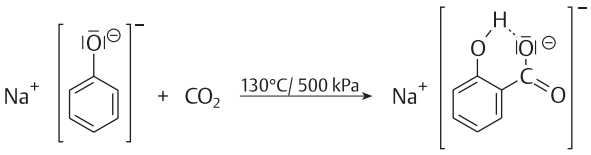




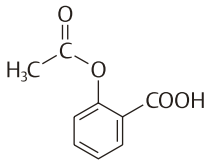




Unter den aromatischen Hydroxycarbonsäuren ist die Salicylsäure (2-Hydroxybenzoesäure) von Bedeutung. Ihr Natrium-Salz kann aus Natriumphenolat durch direkte Carboxylierung, d. h. Einfügung von Kohlendioxid, hergestellt werden (*Kolbe-Schmitt-Synthese*):



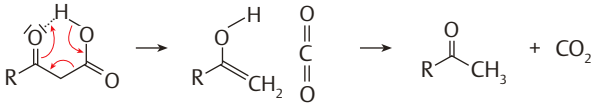
Natriumphenolat — Natriumsalicylat



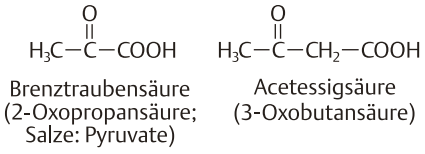
Acetylsalicylsäure
(Aspirin, 2-Acetoxybenzoesäure)

Der Essigsäureester der Salicylsäure, die Acetylsalicylsäure, ist unter dem Handelsnamen Aspirin bekannt.

Die wichtigsten **Oxocarbonsäuren** (Ketocarbonsäuren) sind die Brenztraubensäure und die Acetessigsäure. Die Acetessigsäure selbst ist instabil und zerfällt leicht durch Decarboxylierung (Kohlendioxid-Abspaltung) zu Aceton. Generell neigen alle β-Carbonylcarbonsäuren zur Decarboxylierung. Die Reaktion ist durch die intramolekulare Wasserstoffbrücke zwischen Carboxy-Gruppe und Carbonyl-O-Atom begünstigt:

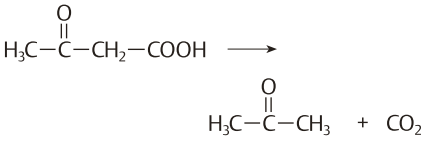


Enol-Form — Keto-Form



Brenztraubensäure
(2-Oxopropansäure;
Salze: Pyruvate)

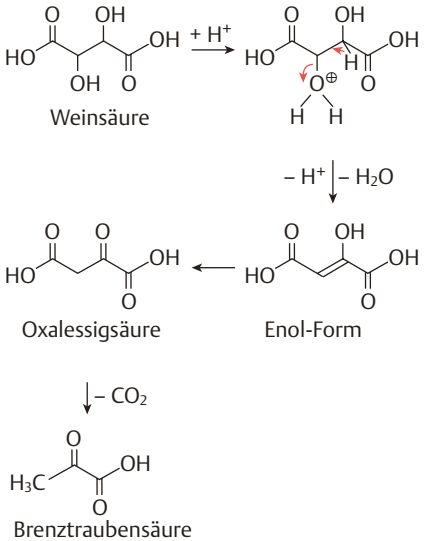
Acetessigsäure
(3-Oxobutansäure)



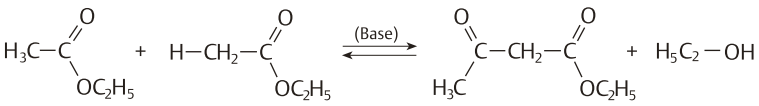
Die Ester der β-Oxocarbonsäuren sind dagegen stabil; bei ihnen kommt die Wasserstoffbrücke nicht vor.

Brenztraubensäure (pyruvic acid) entsteht beim trockenen Erhitzen („brenzen“) von Traubensäure (Weinsäure) in Gegenwart von $KHSO_4$. Das saure HSO_4^--Ion katalysiert zunächst die Wasserabspaltung unter Bildung von Oxalessigsäure, die als β-Oxocarbonsäure decarboxyliert (siehe Formelschema in der Randspalte). Die Salze der Brenztraubensäure, die *Pyruvate*, spielen eine wichtige Rolle als Zwischenstufen bei biochemischen Prozessen (s. S. 586).

Brenzen von Traubensäure (Weinsäure):

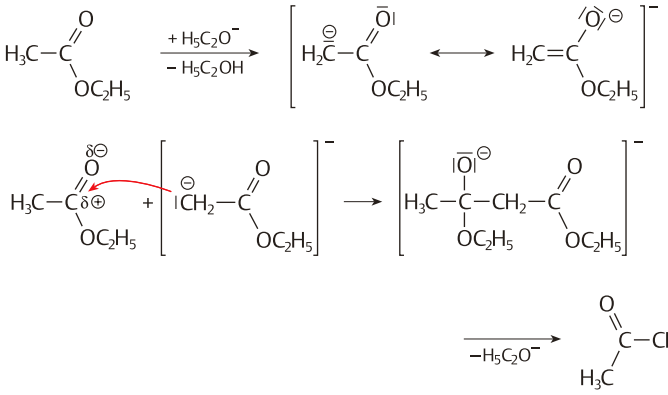


Acetessigsäureethylester (Acetessigester) ist der Ausgangsstoff für zahlreiche Synthesen. Er wird durch die **Claisen-Kondensation** aus Essigsäureethylester unter der Wirkung starker Basen wie Natriumethanolat (Natriumethoxid, $H_5C_2O^-Na^+$) erhalten:



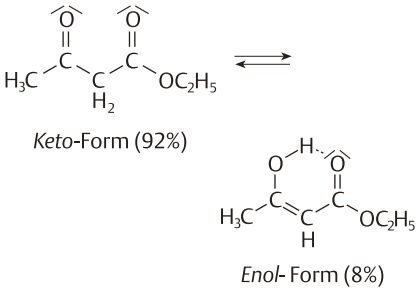
Essigsäureethylester — 3- Oxobutansäure-ethylester

Die Reaktion wird dadurch eingeleitet, dass die Base die der Carboxy-Gruppe benachbarte Methyl-Gruppe deprotoniert und das entstehende Anion die Carbonyl-Gruppe eines zweiten Ester-Moleküls nucleophil angreift. Das Reaktionsprodukt ist das Anion des Acetessigesters, aus dem dieser nach Zusatz von Säure entsteht:



Beim biochemischen Aufbau von Naturstoffen findet eine gleichartige Claisen-Kondensation mit dem Thiolester $H_3C-CO-S-CoA$ statt (CoA = Coenzym A; s. S. 560).

Keto-Enol-Gleichgewicht des Acetessigesters:

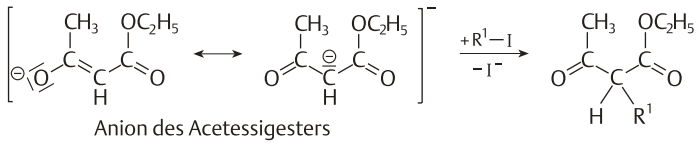


Keto-Form (92%)

Enol-Form (8%)

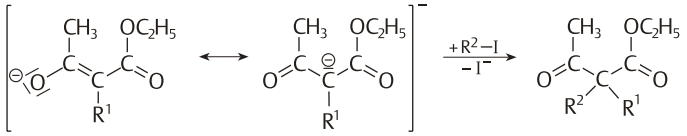
Acetessigester ist genauso wie 2,4-Pentandion (s. S. 525) eine schwache Säure, bei der ein Keto-Enol-Gleichgewicht vorliegt. Das Anion des Acetessigesters lässt sich mit Halogenalkanen oder mit Acylhalogeniden umsetzen, wobei eine Alkyl- oder Acyl-Gruppe angelagert wird. Auch der so erhaltene substituierte Acetessigester unterliegt dem Keto-Enol-Gleichgewicht und kann mit einer Base nochmals deprotoniert und anschließend erneut alkyliert oder acyliert werden:

Erste Alkylierung des Acetessigesters mit einem Iodalkan:

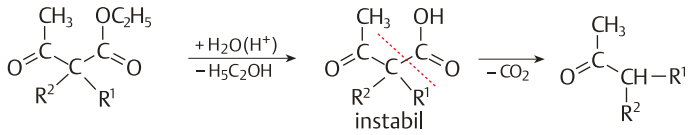


Anion des Acetessigesters

Zweite Alkylierung (oder **Acylierung**):

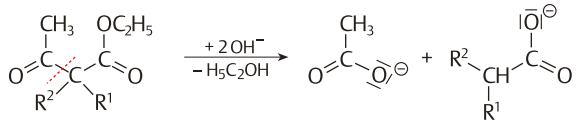


Der mono- oder disubstituierte Acetessigester kann nun mit verdünnten Säuren oder Basen in der Hitze zu einer substituierten 3-Oxobutansäure hydrolysiert werden; diese ist instabil und zerfällt unter Decarboxylierung. Da hierbei ein Keton entsteht, wird diese Reaktion *Keton-Spaltung* genannt:



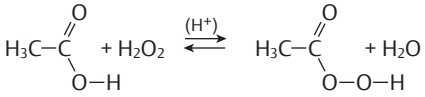
instabil

Im Gegensatz dazu ist auch eine *Säure-Spaltung* möglich, die zum Anion einer Carbonsäure führt. Unter der Einwirkung einer starken Base tritt Spaltung der C—C-Bindung zwischen den Atomen C-2 und C-3 ein. Diese Reaktion ist die Umkehrung der ursprünglichen Claisen-Esterkondensation:



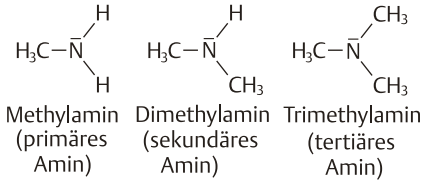
Wegen der Variationsmöglichkeit der Substituenten R^1 und R^2 sind diese Reaktionen für viele Synthesen von Bedeutung.

Peroxocarbonsäuren (Peroxycarbonsäuren) entstehen in einer Gleichgewichtsreaktion aus Carbonsäuren und Wasserstoffperoxid. Sie sind Oxidationsmittel, die als Bleichmittel und zur Herstellung von Epoxiden dienen (s. S. 520).

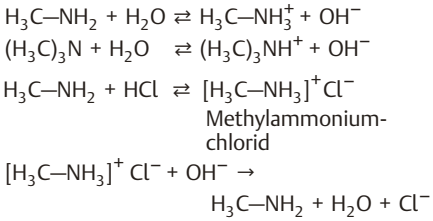


32.7 Amine und Carbonsäureamide

Amine kann man als Derivate des Ammoniaks ansehen, bei dem ein, zwei oder alle drei Wasserstoff-Atome durch Alkyl- oder Aryl-Gruppen ersetzt wurden. Amine sind, wie Ammoniak, schwache Basen. Basenkonstanten (pK_B-Werte) sowie einige physikalische Konstanten einiger Amine sind in Tab. 32.3 aufgeführt. Mit Säuren bilden sie ionisch aufgebaute Salze, aus denen sie mit stärkeren Basen wieder freigesetzt werden können.



Amine können durch Reaktion von Halogenalkanen mit Ammoniak hergestellt werden (nucleophile Substitution). Dabei entsteht zunächst ein Alkylammonium-Salz, das in Anwesenheit von Ammoniak mit dem Amin im Gleichgewicht steht; dieses reagiert mit weiterem Halogenalkan zum Dialkylammonium-Salz usw. Durch Zusatz einer starken Base werden die Amine freigesetzt. Man erhält ein Gemisch von primärem, sekundärem und tertiärem Amin, das durch fraktionierte Destillation getrennt werden kann.



Durch Alkylierung des tertiären Amins entsteht schließlich ein quartäres Ammonium-Ion. Aus Tetraalkylammonium-Salzen wird durch Zusatz starker Basen kein Amin freigesetzt. Sie bilden vielmehr ionische Tetraalkylammoniumhydroxide $[R_4N]^+OH^-$, die so stark basisch wie Alkalimetallhydroxide sind. Beim Erhitzen zersetzen sich diese Hydroxide, wobei sich Tetramethylammoniumhydroxid anders verhält als höhere Tetraalkylammoniumhydroxide.

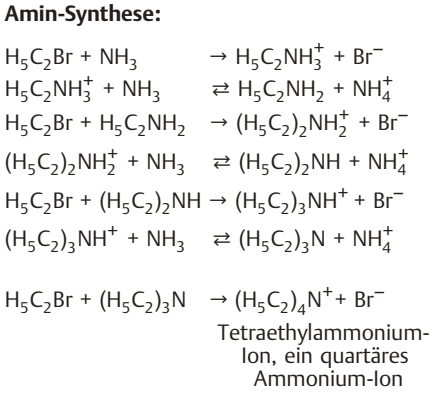
Primäre Amine lassen sich auch durch katalytische Hydrierung von Nitrilen herstellen.

Durch entsprechende Reaktionen können aus Dihalogenalkanen oder aus Dinitrilen auch Diamine erhalten werden. Von Bedeutung sind insbesondere das 1,2-Diaminoethan, $H_2N{-}(CH_2)_2{-}NH_2$ (Ethylendiamin, s. S. 480) und das 1,6-Diaminohexan, $H_2N{-}(CH_2)_6{-}NH_2$ (Hexamethylendiamin, s. S. 551).

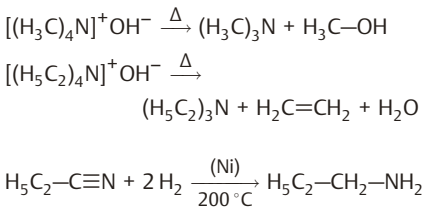
Anilin, ein aromatisches Amin, wird durch Reduktion von Nitrobenzol gewonnen. Wasserstoff, der aus Eisen und Wasserdampf (mit Zusatz einer Spur Chlorwasserstoff) entsteht, dient als Reduktionsmittel.

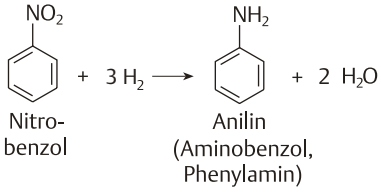
Anilin ist weniger basisch als Alkylamine, weil sein einsames Elektronenpaar in das delokalisierte π-Bindungssystem des Arens mit einbezogen wird. Mit Schwefelsäure bildet es trotzdem Anilinium-hydrogensulfat, aus dem beim Erhitzen 4-Aminobenzolsulfonsäure (Sulfanilsäure) entsteht. Da die Sulfonsäure-Gruppe $-SO_3H$ stärker sauer als die Ammonium-Gruppe $-NH_3^+$ ist, kommt es zu einer intramolekularen Säure-Base-Reaktion (s. nächste Seite, Randspalte). Solche Verbindungen, die eine kationische und eine anionische Gruppe haben, nennt man *innere Salze, Zwitterionen* oder *Betaine.*

Amin-Synthese:



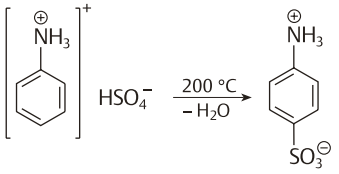
Thermische Zersetzung von quartären Ammoniumhydroxiden:



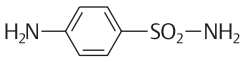


Tab. 32.3 Einige Eigenschaften von Aminen.

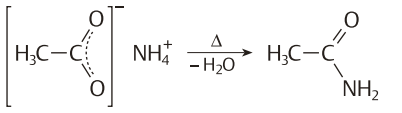
Name	Formel	Smp. /°C	Sdp. /°C	pK_B (25 °C)
Methylamin	$H_3C{-}NH_2$	–93	–7	3,3
Dimethylamin	$(H_3C)_2NH$	–96	+7	3,3
Trimethylamin	$(H_3C)_3N$	–117	3	4,2
Ethylamin	$H_5C_2{-}NH_2$	–81	17	3,3
Propylamin	$H_7C_3{-}NH_2$	–83	49	3,3
Phenylamin (Anilin)	$H_5C_6{-}NH_2$	–6	184	9,1
N,N-Dimethylanilin	$H_5C_6{-}N(CH_3)_2$	+2	194	8,9



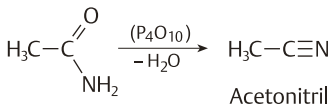
Anilinium-hydrogensulfat — Sulfanilsäure



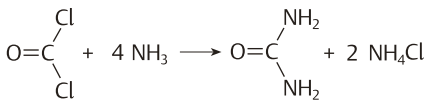
Sulfanilamid
(4- Aminobenzolsulfonsäureamid)



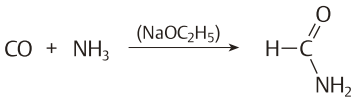
Ammonium-acetat — Acetamid (Essigsäureamid)



Acetonitril



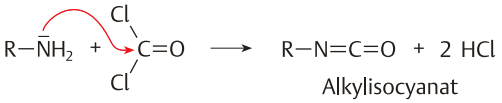
Phosgen — Harnstoff (Kohlensäurediamid)



Formamid

Ein wichtiges Derivat der Sulfanilsäure ist das 4-Aminobenzolsulfonamid (Sulfanilamid). Eine Reihe seiner Derivate, in denen ein H-Atom der Sulfonsäureamid-Gruppe $-SO_2-NH_2$ substituiert ist, hat wegen ihrer antibiotischen Wirkung medizinische Bedeutung (genannt Sulfonamide).

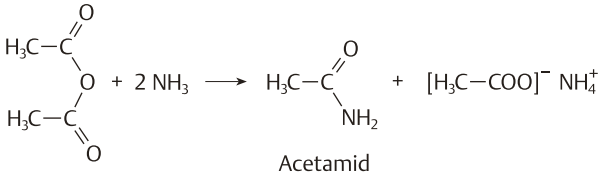
Durch Reaktion von primären Aminen mit Phosgen (Carbonyldichlorid) werden Isocyanate mit der funktionellen Gruppe $-NCO$ erhalten, die ihrerseits Ausgangsstoffe bei vielen Synthesereaktionen sind.



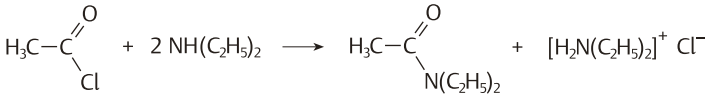
Alkylisocyanat
(Isocyansäurealkylester)

Carbonsäureamide (auch Säureamide, Amide oder Acylamine genannt) sind Carbonsäuren, bei denen die OH-Gruppe der COOH-Gruppe durch eine NH_2-Gruppe ersetzt ist. Sie entstehen unter Wasserabspaltung beim Erhitzen der Ammoniumsalze von Carbonsäuren. Durch weitere Wasserabspaltung mit Hilfe wasserentziehender Mittel wie Phosphor(V)-oxid entstehen aus den Carbonsäureamiden die entsprechenden Nitrile. Umgekehrt kann man bei der Hydrolyse von Nitrilen unter bestimmten Bedingungen Carbonsäureamide abfangen bevor die Hydrolyse zur Carbonsäure weiterläuft (vgl. S. 527).

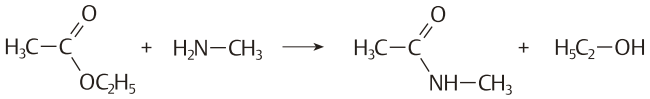
Carbonsäureamide sind auch gut aus Carbonsäureanhydriden, -chloriden oder -estern durch Umsetzung mit Ammoniak zugänglich (vgl. S. 528). Mit primären oder sekundären Aminen anstelle von Ammoniak entstehen am N-Atom substituierte Carbonsäureamide.



Acetamid

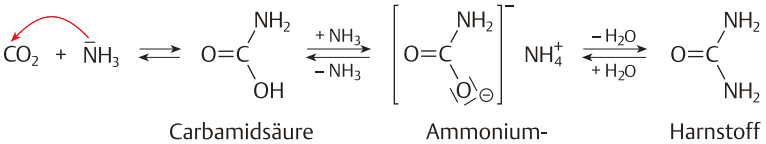


N,N-Diethylacetamid



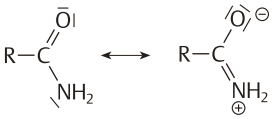
N-Methylacetamid

Durch eine entsprechende Reaktion kann auch das Diamid der Kohlensäure, der **Harnstoff,** aus Phosgen und Ammoniak erzeugt werden. Harnstoff wird allerdings mit besseren Ausbeuten aus Kohlendioxid und Ammoniak unter Druck hergestellt. Dabei wird das Kohlendioxid nucleophil von Ammoniak angegriffen und es entsteht zunächst Ammoniumcarbamat, das Ammoniumsalz der in freier Form instabilen Carbamidsäure (Kohlensäuremonoamid). In ähnlicher Weise entsteht auch Formamid, das Amid der Ameisensäure.

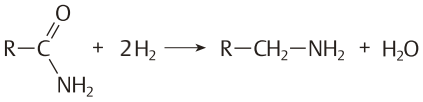


Carbamidsäure (instabil) — Ammonium-carbamat — Harnstoff

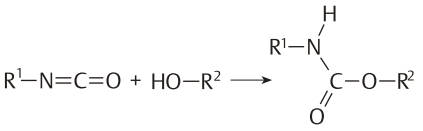
Carbonsäureamide und Harnstoff sind wesentlich weniger basisch als Alkylamine, da das elektronegativere Sauerstoff-Atom das einsame Elektronenpaar am Stickstoff-Atom partiell von diesem abzieht. Dies kommt in den nebenstehenden mesomeren Grenzformeln zum Ausdruck.



Durch Reduktion mit Wasserstoff werden Carbonsäureamide in Alkylamine übergeführt.



Urethane (Kohlensäureamidester) sind Ester der Carbamidsäure, die durch Addition von Alkoholen an Isocyanate entstehen.

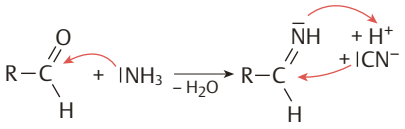


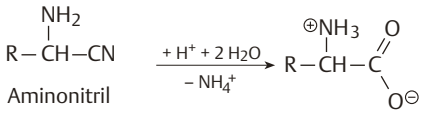
Alkylisocyanat — ein Urethan (Carbamidsäureester)

32.8 Aminosäuren und Peptide

Aminosäuren sind Carbonsäuren mit einer Amino-Gruppe. Von diesen sind die 2-Aminocarbonsäuren (α-Aminosäuren) am wichtigsten. Sie entstehen aus 2-Hydroxycarbonsäuren durch Substitution der OH-Gruppe gegen eine NH_2-Gruppe durch Einwirkung von Ammoniak. Zur Synthese geht man wie bei der Synthese einer 2-Hydroxycarbonsäure von einem Aldehyd und HCN aus (vgl. S. 530), jedoch im Beisein von Ammoniak, so dass anstelle des Cyanhydrins ein Aminonitril entsteht. Durch Hydrolyse mit einer starken Säure wird dann die Aminosäure erhalten (Strecker-Synthese).

Strecker-Synthese



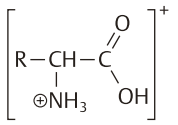


Aminonitril — α-Aminosäure

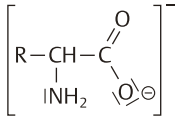
Dank ihrer polaren (hydrophilen) Gruppen sind Aminosäuren in Wasser löslich. Die Amino-Gruppe ist basisch und lässt sich protonieren. In saurer Lösung liegen Aminosäuren deshalb als Kationen vor. In basischer Lösung wird die Carboxy-Gruppe deprotoniert, es liegen Anionen vor. In neutraler Lösung werden die Amino-Gruppen von den eigenen Carboxy-Gruppen protoniert und es entstehen *Zwitterionen.*

Aminosäuren in

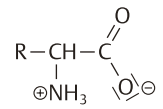
saurer Lösung:



basischer Lösung:

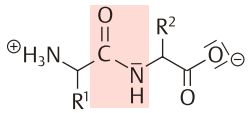


neutraler Lösung:

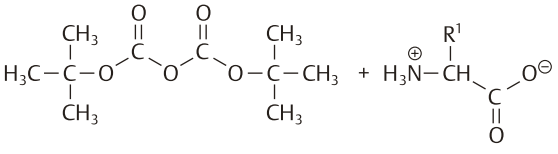


Aminosäuren sind zugleich Carbonsäuren und Amine und können somit mit ihresgleichen Carbonsäureamide bilden; diese werden **Peptide** genannt. Die Peptid-Bindung ist relativ stabil; die hydrolytische Spaltung in Wasser verläuft nur sehr langsam (Halbwertszeit mehrere Jahre). Zur Knüpfung der Peptid-Bindung ist ein „aktiviertes" Aminosäure-Derivat erforderlich, zum Beispiel ein Carbonsäurechlorid. Als mildes Aktivierungsreagenz hat sich Dicyclohexylcarbodiimid bewährt, dessen Funktion auf der nächsten Seite erläutert wird.

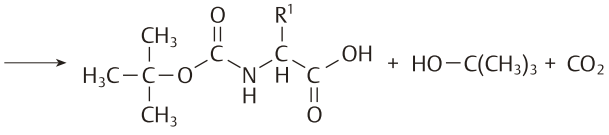
Peptid-Bindung zwischen zwei Aminosäuren:



Beim Aufbau eines Dipeptids aus zwei verschiedenen Aminosäuren kommt noch eines hinzu: es ist nicht gleichgültig, ob die Carboxy-Gruppe von Aminosäure 1 mit der Amino-Gruppe von Aminosäure 2 reagiert, oder umgekehrt. Damit die richtige Carboxy-Gruppe mit der richtigen Amino-Gruppe reagiert, werden diejenigen Gruppen, die nicht reagieren sollen, mit Hilfe von **Schutzgruppen** von der Reaktion abgehalten. Die Carboxy-Gruppe lässt sich schützen, indem man statt der Säure einen *tert*-Butylester nimmt. Eine beliebte Schutzgruppe für Amino-Gruppen ist der *tert*-Butyloxycarbonyl-Rest (Boc genannt). Er kann durch Reaktion mit Di-*tert*-butyldicarbonat eingeführt werden:

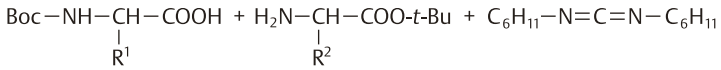


Di-*tert*-butyldicarbonat — Aminosäure 1

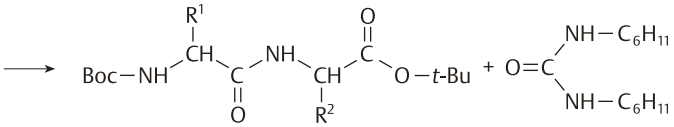


Boc-Aminosäure 1 — *tert*-Butanol

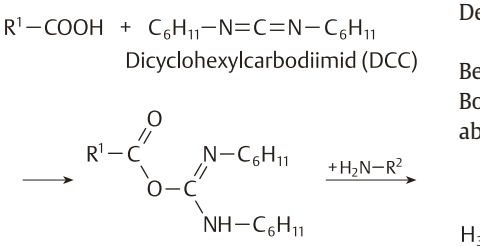
Die so geschützte Aminosäure kann nun mit der als Ester geschützten zweiten Aminosäure verknüpft werden, wobei zur Aktivierung Dicyclohexylcarbodiimid zugesetzt wird:



Boc-Aminosäure 1 | Aminosäure 2-Ester | Dicyclohexylcarbodiimid



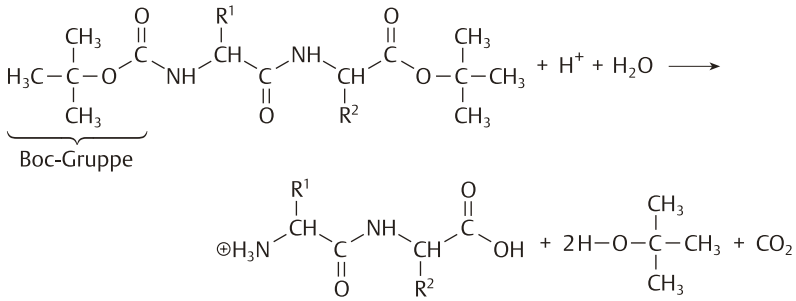
Aktivierung einer Carboxy-Gruppe und Reaktion mit einer Amino-Gruppe:



Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) | aktivierte Carboxy-Gruppe | Säureamid | Dicyclohexylharnstoff

Die Aktivierung der Carboxy-Gruppe verläuft über eine Zwischenverbindung und hat letztlich zur Konsequenz, dass das abgespaltene Wasser als Harnstoff-Derivat gebunden bleibt.

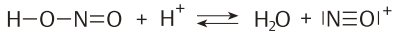
Zum Schluss werden die Schutzgruppen wieder abgetrennt, unter milden Bedingungen, bei denen die Peptid-Bindung nicht wieder gelöst wird. Die Boc-Gruppe wird durch saure Hydrolyse mit Trifluoressigsäure ($F_3C-COOH$) abgelöst, zugleich wird der *tert*-Butylester gespalten:



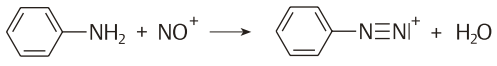
Boc-Gruppe

Zweiundzwanzig natürlich vorkommende α-Aminosäuren, die in streng geordneten Sequenzen zu Polypeptiden verknüpft werden, sind die Bausteine aller Proteine. Näheres dazu wird in den Abschnitten 34.6 – 34.8 behandelt (S. 572 ff.).

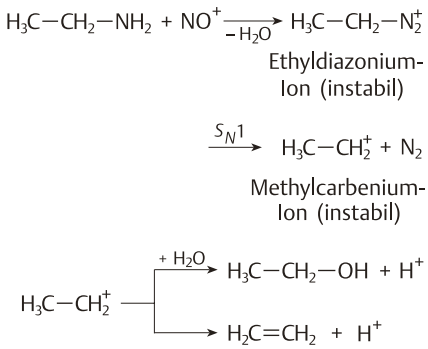
32.9 Azo- und Diazo-Verbindungen



In sauren Lösungen der salpetrigen Säure (vgl. S. 415) ist das Nitrosyl-Ion (NO^+) im Gleichgewicht vorhanden. Solche Lösungen reagieren mit primären Aminen unter Bildung von **Diazonium-Ionen:**



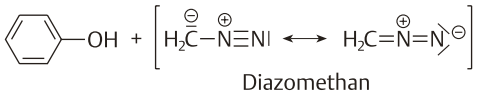
Benzoldiazonium-Ion

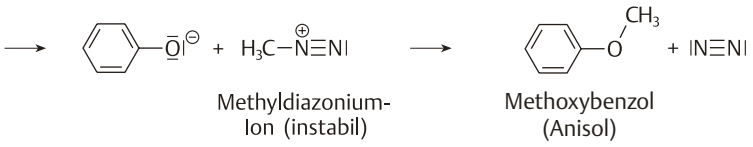


Ethyldiazonium-Ion (instabil) | Methylcarbenium-Ion (instabil)

Während die aromatischen Diazonium-Salze, zum Beispiel Benzoldiazoniumchlorid ($[H_5C_6\text{-}N_2]^+ Cl^-$) isolierbar sind, zerfallen aliphatische Diazonium-Ionen sofort nach ihrer Entstehung in einer S_N1-Reaktion unter Bildung von Carbenium-Ionen, die ihrerseits entweder Wasser anlagern oder zu einem Alken weiterreagieren.

Auf Umwegen kann man jedoch aliphatische Diazo-Verbindungen erhalten. Von ihnen ist das **Diazomethan,** CH_2N_2, als wertvolles Reagenz zur Einführung von Methyl-Gruppen zu nennen. Es reagiert mit Säuren, auch schwachen Säuren wie zum Beispiel Phenolen, unter Substitution des sauren H-Atoms gegen eine Methyl-Gruppe:

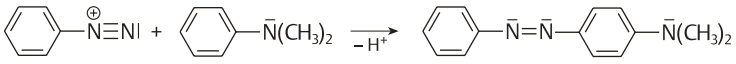


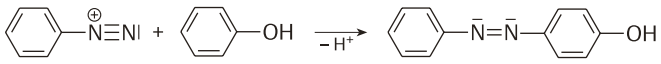


Diazomethan und aromatische Diazonium-Salze sind explosiv, können aber in Lösung, wie alle verdünnten Explosivstoffe, gut gehandhabt werden.

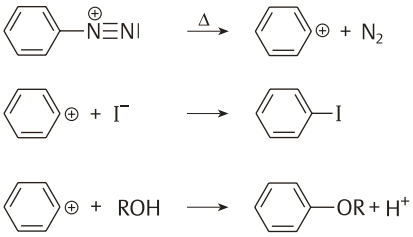
Aromatische Diazonium-Salze spalten beim Erwärmen ebenfalls Stickstoff ab. Die dabei entstehenden Carbenium-Ionen (Phenyl-Kationen) reagieren sofort mit jeder angebotenen Lewis-Base weiter. Man kann auf diese Weise zahlreiche substituierte aromatische Verbindungen synthetisieren.

In der Kälte reagieren aromatische Diazonium-Salze mit aromatischen Aminen oder mit Phenolen ohne dass es zur Abspaltung von Stickstoff kommt. Mit dem elektrophilen Diazonium-Ion kommt es zur Substitution des Wasserstoff-Atoms in der *para*-Stellung des Amins oder Phenols:





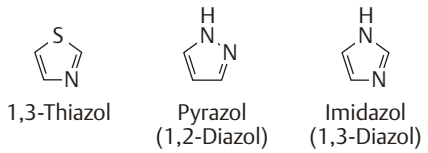
Diese Reaktion wird als *Kupplungsreaktion* bezeichnet, die entstehenden Produkte sind die **Azo-Verbindungen** mit der Diazen- oder Azo-Gruppe −N=N−. Über die π-Bindung der Azo-Gruppe stehen die π-Bindungssysteme der beiden Benzol-Ringe in Konjugation; es liegt damit ein über viele Atome ausgedehntes π-Bindungssystem vor. Solche π-Systeme zeichnen sich durch die Absorption von sichtbarem Licht aus und sind deshalb farbig. Durch die Wahl der Substituenten oder durch Einbau von mehreren Azo-Gruppen kann die Farbe in weiten Grenzen variiert werden. Azo-Verbindungen sind deshalb vielbenutzte synthetische Farbstoffe, insbesondere zum Färben von Textilien. Die Gesetzmäßigkeiten und die Strukturabhängigkeit der Lichtabsorption werden in Abschnitt 34.5 (S. 569) erläutert.

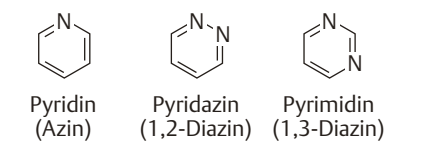


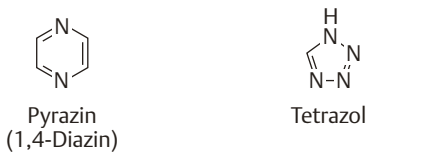
32.10 Heterocyclische Verbindungen

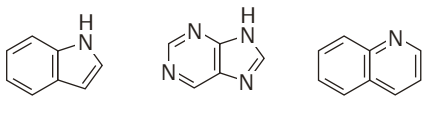
Ringförmige Moleküle, die außer Kohlenstoff-Atomen auch ein oder mehrere Atome anderer Elemente im Ring enthalten, nennt man heterocyclisch, im Gegensatz zu den carbocyclischen Ringen, die nur C-Atome enthalten. Beispiele dafür sind uns schon bei den Lactonen (S. 530) begegnet. Wie bei den Cycloalkanen sind Ringe aller Größen ab drei Ringgliedern möglich. Bei der überwiegenden Zahl heterocyclischer Verbindungen handelt es sich jedoch um fünf- oder sechsgliedrige Ringe. Die Nicht-Kohlenstoff-Atome im Ring heißen Heteroatome und sind meistens Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefel-Atome.

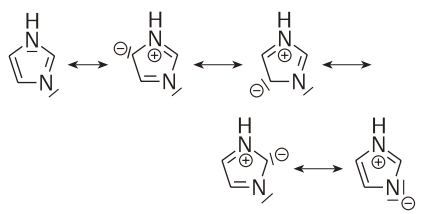
Heteroarene

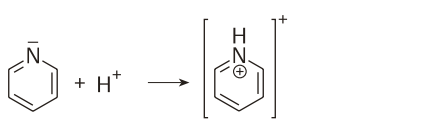


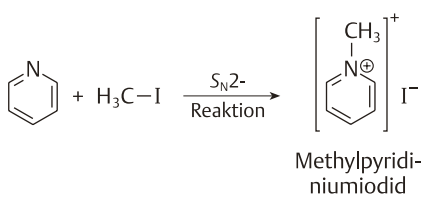












Zur systematischen **Nomenklatur** wird zuerst der Name des oder der Heteroatome genannt, gegebenenfalls mit vorangestelltem griechischem Zahlwort; der Elementname erhält die Endung *-a,* ihm folgt eine Endung, aus welcher die Art des Ringes erkennbar ist (Tab. 32.4). Häufig werden allerdings Trivialnamen benutzt. Zu den wichtigsten heterocyclischen Verbindungen zählen die in der Randspalte aufgeführten Verbindungen und ihre Derivate.

Zu den cyclischen Ethern Oxiran, Tetrahydrofuran und 1,4-Dioxan siehe Seite 520 – 521. Die übrigen in der Randspalte gezeigten Ringe sind als aromatisch anzusehen (**Heteroarene,** kurz auch Hetarene genannt; nicht-benzoide Arene). Ihre Moleküle sind völlig planar und verfügen über sechs π-Elektronen; bei den Fünfringen ist eines der einsamen Elektronenpaare eines Heteroatoms in das π-Elektronensystem eingebunden und die in der Randspalte angegebenen Formeln stellen jeweils nur eine von mehreren mesomeren Grenzformeln dar. Für Imidazol sind weitere Grenzformeln angegeben.

In ihrem chemischen Verhalten zeigen die Heteroarene Ähnlichkeit mit den Arenen. Insbesondere kann man mit ihnen elektrophile Substitutionsreaktionen durchführen. Gegenüber den für Alkenen typischen Additionsreaktionen sind sie allerdings nicht so resistent wie das Benzol und seine Derivate. Außerdem verursachen die elektronegativen Heteroatome besondere Eigenschaften der Heterocyclen. Heterocyclen mit N-Atomen sind zum Beispiel basisch; sie können an diesen Atomen protoniert werden, und sie haben eine Tendenz dazu, sich an Wasserstoff-Brücken zu beteiligen. Dieser Aspekt ist bei den Nucleinsäuren von größter Bedeutung; in allen Nucleinsäuren kommen Heterocyclen vor, die sich vom Pyrimidin oder Purin ableiten (Abschnitt 34.7, S. 576). In der natürlichen Aminosäure Tryptophan und im Farbstoff Indigo ist Indol ein Baustein. Auch Alkaloide sind heterocyclische Verbindungen mit N-Atomen (S. 568). Statt eines Protons kann auch ein anderer organischer Rest an das N-Atom gebunden werden.

Schwefel-Heteroatome, welche die gleiche Elektronegativität wie Kohlenstoff-Atome haben, wirken sich in dieser Hinsicht weniger aus. Thiophen zeigt zum Beispiel in vieler Hinsicht auffällige Ähnlichkeiten mit dem Benzol.

Tab. 32.4 Präfixe und Suffixe zur Bezeichnung von Heterocyclen.

Heteroatom		Ringart	Suffix		
Element	Präfix		gesättigt	mit einer Doppelbindung	aromatisch
Sauerstoff	*Oxa-*	Fünfring	*-olan*	*-olen**	*-ol*
Stickstoff	*Aza-*	Sechsring	*-an*		*-in*
Schwefel	*Thia-*	Siebenring	*-epan*		*-epin*

*wegen der Eindeutigkeit besser Dihydro ... ol verwenden

Übungsaufgaben

(Lösungen s. S. 659)

Alkohole, Ether, Carbonyl-Verbindungen, Carbonsäuren, Carbonsäureester, metallorganische Verbindungen

32.1 Geben Sie die Konstitutionsformeln für folgende Verbindungen an:

a. Butanal
b. 2-Butanon
c. Ethylmethylketon
d. Ethylmethylether
e. Essigsäuremethylester
f. Benzaldehyd
g. *m*-Nitrobenzoesäure
h. 2-Bromphenol
i. 3-Methyl-2-hexanon
j. 3-Methylcyclohexanon

32.2 Benennen Sie folgende Verbindungen

a. $(H_3C)_2CH-CH_2-CH_2-CH_2-OH$
b. $(H_3C)_2CH-CH(OH)-CH_3$
c. $(H_3C)_2C(OH)-CH_2-CH_2-CH_3$
d. $(H_3C)_2CH-CO-CH_2-CH_3$
e. $(H_3C)_2CH-O-CH_2-CH_3$
f. $(H_3C)_2CH-CH_2-CH_2-CHO$
g. $H_5C_6-O-CH_3$
h. $H_5C_6-COOCH_3$
i. $H_5C_6-CO-CH_3$
j. $H_5C_6-CO-Cl$
k. $H_5C_6-CO-O-CO-C_6H_5$
l. $H_3C-CH(OH)-CH(OH)-CH_3$

32.3 Geben Sie die Konstitutionsformeln für alle Isomeren der Zusammensetzung $C_4H_{10}O$ an.

32.4 Geben Sie jeweils ein Isomeres zu folgenden Verbindungen an:

a. Ethylacetat (Essigsäureethylester)
b. Diethylether
c. Aceton
d. 1-Pentanol

32.5 Welches ist das Produkt der Reaktion von 1-Brombutan mit:

a. Mg
b. NaCN
c. OH^-(aq)
d. $NaOC_2H_5$
e. C_4H_9Li

32.6 Welche sind die Produkte aus folgenden Verbindungen unter stark oxidierenden Bedingungen?

a. 2-Hexen
b. 2-Methyl-2-buten
c. 3-Hexin
d. 1-Propanol
e. 2-Propanol
f. Propanal
g. 4-Nitrotoluol

32.7 Welche sind die Produkte aus folgenden Verbindungen unter milden oxidierenden Bedingungen?

a. 2-Hexen
b. 1-Propanol
c. Ameisensäure

32.8 Formulieren Sie die Gleichungen für die Reaktionen von Bromwasserstoff mit

a. Ethanol
b. C_3H_7MgBr
c. $C_2H_5COO^-Na^+$

32.9 Formulieren Sie die Gleichungen für die Reaktionen von wässriger Natriumhydroxid-Lösung mit:

a. $(H_3C)_2CH-COOH$
b. $(H_3C)_2CH-Br$
c. $H_3C-CH_2-CH_2-CN$
d. $H_3C-CH_2-CH_2-COOC_2H_5$
e. $H_3C-CO-Cl$
f. Essigsäureanhydrid
g. $H_3C-CO-C(CH_3)_2-COOC_2H_5$

32.10 Welches ist das Endprodukt (nach Hydrolyse des Primärprodukts) der Reaktion von Ethylmagnesiumbromid mit:

a. Formaldehyd (Methanal)
b. Butanal
c. Butanon
d. Kohlendioxid

32.11 Welches ist das Produkt der Reaktion von 2-Propanol mit:

a. Na
b. H_2SO_4 bei hoher Temperatur
c. H_2SO_4 bei mäßig hoher Temperatur
d. Propansäure
e. CrO_3 in saurer Lösung

32.12 Geben Sie die Formeln für die organischen Produkte an, die durch Reaktion von Ethanal mit folgenden Verbindungen entstehen:

a. $H_5C_6-NH-NH_2$
b. H_5C_6MgBr und anschließende Hydrolyse
c. HCN
d. H_2 am Platin-Katalysator
e. H_3CNH_2
f. $H_7C_3-CH=P(C_6H_5)_3$
g. eine Base

32.13 Geben Sie drei Reaktionen an, nach denen Propansäuremethylester hergestellt werden kann.

32.14 Mit Hilfe der Claisen-Kondensation soll 3-Methyl-2-hexanon hergestellt werden. Wählen Sie geeignete Ausgangsverbindungen und formulieren Sie die einzelnen Reaktionsschritte.

32.15 Mit 1-Propanol und 2-Propanol als den einzigen organischen Ausgangssubstanzen sollen die folgenden Verbindungen synthetisiert werden; bei einem Reaktionsschritt soll eine Grignard-Verbindung eingesetzt werden.

a. 3-Hexanol
b. 2,3-Dimethyl-2-butanol
c. 2-Methyl-2-pentanol
d. 2-Methyl-3-pentanol

32.16 Formulieren Sie Reaktionsgleichungen, nach denen Ethanol zu den folgenden Verbindungen umgesetzt werden kann (es können mehrere Reaktionsschritte vonnöten sein).

a. Ethanal (Acetaldehyd)
b. Diethylether
c. Ethan
d. Essigsäure
e. Bromethan
f. Propansäurenitril

Amine, Amide, Azoverbindungen

32.17 Geben Sie die Konstitutionsformeln für folgende Verbindungen an:

a. Diphenylamin
b. Ethylmethylamin
c. 1,6-Diaminohexan
d. Benzamid
e. *p*-Nitroanilin
f. 2,6-Dimethylanilin

32.18 Geben Sie die Konstitutionsformeln für alle Isomeren der Zusammensetzung $C_4H_{11}N$ an. Benennen Sie die Verbindungen.

32.19 Welche sind die Produkte folgender Reaktionen?

a. H_2 und $H_3C{-}CN$
b. H_2 und 4-Nitrotoluol
c. 1-Brombutan und Methylamin
d. $H_3C{-}COO^-NH_4^+$ erhitzt
e. HBr und $(H_5C_2)_2NH$
f. $OH^-(aq)$ + C_2H_5CN
g. $OH^-(aq)$ und $[C_2H_5{-}NH_3]^+Cl^-$
h. $(H_5C_6{-}CO)_2O$ und NH_3
i. 4-Aminophenol, $NO_2^-(aq)$ und $H^+(aq)$
j. 1,6-Diaminohexan und $COCl_2$
k. NH_3 und $COCl_2$
l. $H_5C_6N_2^+$ und $H_3C{-}O{-}C_6H_5$
m. $H_5C_6N_2^+$ und I^-
n. Diazomethan und Benzoesäure

32.20 Ordnen Sie folgende Verbindungen nach abnehmender Brønsted-Säurestärke:

$H_5C_2{-}OH$ $H_5C_2{-}O^-$ OH^-
$H_3C{-}COO^-$ $H_5C_2{-}NH_2$

32.21 Schildern Sie, wie man ein Tripeptid mit der Aminosäurefolge Alanin–Isoleucin–Valin (Formeln Tab. 34.2, S. 574) aufbauen kann. Alanin soll N-terminal sein, d. h. seine Amino-Gruppe soll frei bleiben.

33 Stereochemie, Polymerchemie und supramolekulare Chemie

Zusammenfassung

Die *organische Stereochemie* befasst sich mit dem räumlichen Aufbau von Molekülen. Bei *Konstitutionsisomeren* haben die Atome eine unterschiedliche Abfolge ihrer Verknüpfung. *Stereoisomere* (Konfigurationsisomere, gegebenenfalls auch Konformationsisomere) unterscheiden sich bei gleicher Konstitution durch ihre *Konfiguration* (oder Konformation) d. h. durch die geometrische Anordnung ihrer Atome. Stereoisomere können *Diastereomere* oder *Enantiomere* sein. Enantiomere treten nur bei *chiralen* Molekülen auf; sie verhalten sich wie Bild und Spiegelbild. Moleküle mit einem asymmetrisch substituierten C-Atom sind chiral. Zur Bezeichnung der Konfiguration eines Enantiomeren dient die *Cahn-Ingold-Prelog-Nomenklatur* (CIP-Regeln).

Ein äquimolares Gemisch von Enantiomeren ist ein *Racemat.* Um Racemate zu trennen, kann man sie mit einer chiralen Hilfssubstanz verknüpfen, die man nach der Trennung der entstandenen Diastereomeren wieder abspaltet. Das Verhältnis der beiden Enantiomeren in einer Probe wird mit dem e.e.-Wert (enantiomeric excess) bezeichnet. Enantiomere lassen sich gezielt synthetisieren, wenn man von enantiomerenreinen Ausgangsverbindungen aus dem *chiralen Pool* der Naturstoffe ausgeht. Bei der *enantioselektiven Synthese* entsteht mit Hilfe eines chiralen Katalysators (überwiegend) nur ein Enantiomeres. Ein Molekül ist *prochiral,* wenn bei einer Reaktion daraus ein chirales Molekül entsteht.

Makromoleküle sind Moleküle mit hoher Molekülmasse. *Polymere* bestehen aus Makromolekülen, die aus einer Sorte (oder wenigen Sorten) von kleinen Molekülen, den *Monomeren,* in regelmäßiger Abfolge aufgebaut werden. Die Herstellung von Polymeren aus den Monomeren erfolgt durch *Polymerisation, Polykondensation, Polyaddition* oder *Polyinsertion.* Die Polymerisation eines Alkens kann durch Radikale, Lewis-Säuren oder Lewis-Basen ausgelöst werden. Ein *Polyester* entsteht durch Polykondensation aus einem zweiwertigen Alkohol und einer Dicarbonsäure. Ein *Polyamid* entsteht durch Polykondensation aus einem Diamin und einer Dicarbonsäure. Ein *Polyurethan* entsteht durch Polyaddition aus einem Diisocyanat und einem Diol. Durch Polyinsertion entsteht aus einem Alken an einem *Ziegler-Natta-Katalysator* ein Polymeres, das isotaktisch sein kann und dadurch bessere mechanische Eigenschaften hat. Polymere wie Polyacetylen mit einem durchgehenden konjugierten Doppelbindungssystem sind elektrisch leitend, wenn sie partiell oxidiert wurden. Als Kunststoffe finden Polymere vielfältige Anwendung.

Gegenstand der *supramolekularen Chemie* ist die passgenaue Assoziation von Molekülen oder Ionen über intermolekulare Kräfte nach dem Schlüssel-Schloss-Prinzip („molekulare Erkennung"). Kronenether und Kryptanden binden Ionen bestimmter Größe; Cyclodextrine können unpolare Moleküle definierter Größe und Gestalt einschließen. Oft erfolgt die Assoziation über mehrere Wasserstoff-Brücken, was vor allem in der Biochemie von Bedeutung ist.

Übersicht

33.1 Stereochemie organischer Verbindungen · *541*

33.2 Racemat-Trennung und Synthese chiraler Moleküle · *545*

33.3 Polymerchemie · *547*

33.4 Supramolekulare Chemie · *553*

Übungsaufgaben · *555*

Schlüsselworte (s. Glossar)

Chirales Molekül
Enantiomere
Diastereomere
Asymmetrisch substituiertes C-Atom
Stereogenes Atom
Racemat
Cahn-Ingold-Prelog-Regeln

Racemat-Trennung
e.e.-Wert
Enantioselektive Synthese
Prochiralität

Makromolekül
Monomeres
Polymerisation
Polykondensation
Polyaddition
Polyinsertion
Ziegler-Natta-Katalysator

Molekulare Passgenauigkeit
Kronenether
Kryptand

33.1 Stereochemie organischer Verbindungen

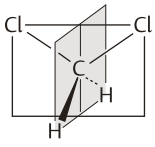
Zur Vielfalt der Strukturen organischer Moleküle trägt unter anderem die Erscheinung der Isomerie bei. Wir haben bei organischen Verbindungen bisher zwei Arten von Isomeren kennengelernt:

Diastereomere
cis- und *trans*-1,2-Dichlorcyclopropan

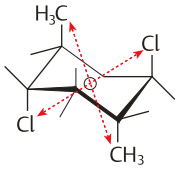
Spiegelebene

Enantiomere
trans-1,2-Dichlorcyclopropan

Abb. 33.1 Diastereomere und Enantiomere beim 1,2-Dichlorcyclopropan.



Dichlormethan: achiral, da Spiegelebenen vorhanden



1,4-Dichlor-2,5-dimethylcyclohexan: achiral, da Symmetriezentrum vorhanden

(*S*)-(+)- (*R*)-(−)-

Milchsäure (2-Hydroxypropansäure): chiral; asymmetrisch substituiertes C-Atom vorhanden

Abb. 33.2 Beispiele für achirale und chirale Moleküle.

Sehr häufig findet man in diesem Zusammenhang den Begriff „Asymmetriezentrum" oder „chirales Zentrum". Diese Begriffe sind überaus unglücklich gewählt, denn sie sind Widersprüche in sich. Chiralität ist eine reine Symmetrieeigenschaft. Die einzige Sorte Zentrum in der Symmetrielehre ist das Inversionszentrum, und das ist per Definition ausgeschlossen. Mit Asymmetriezentrum ist in der Regel ein asymmetrisch substituiertes Kohlenstoff-Atom gemeint.

- **Konstitutionsisomere (Strukturisomere),** die sich bei gleicher Summenformel durch unterschiedliche Verknüpfung der Atome miteinander auszeichnen, die also eine unterschiedliche *Konstitution* haben.
- **Stereoisomere (Konfigurationsisomere),** die sich bei gleicher Summenformel *und* gleicher Konstitution nur durch die räumliche Anordnung der Atome unterscheiden; sie besitzen eine unterschiedliche *Konfiguration.*

Zu den Stereoisomeren sind auch Konformationsisomere zu zählen. Weil die thermische Energie im Allgemeinen ausreicht, um Konformationsisomere ineinander umzuwandeln, spielt dies jedoch nur eine untergeordnete Rolle.

Nur wenn von einem Molekül die Konstitution, die Konfiguration und gegebenenfalls auch die Konformation bekannt sind, kennt man die genaue *Struktur* dieses Moleküls.

Abgesehen von Konformeren sind zwei Arten von Stereoisomeren zu unterscheiden: *Diastereomere* und *Enantiomere.* Diese sind uns bereits bei den Komplex-Verbindungen begegnet (Abschnitt 30.4, S. 483). Enantiomere sind völlig gleichartig aufgebaut und trotzdem verschieden: die Strukturen ihrer Moleküle sind zueinander spiegelbildlich, sie unterscheiden sich voneinander so wie die rechte von der linken Hand. Stereoisomere, bei denen die Moleküle des einen nicht Spiegelbild des anderen sind, sind Diastereomere (Abb. 33.1).

Diastereomere haben unterschiedliche chemische und physikalische Eigenschaften (z. B. verschiedene Schmelzpunkte). Enantiomere hingegen haben identische physikalische Eigenschaften, mit einer Ausnahme: Beim Durchgang von linear polarisiertem Licht durch die Lösung eines Enantiomeren erfährt die Polarisationsebene eine Drehung um einen bestimmten Betrag nach rechts oder nach links (Abschnitt 30.4, S. 484, Abb. 30.7). Das andere Enantiomere dreht die Polarisationsebene des Lichtes um den gleichen Betrag in die entgegengesetzte Richtung. Man nennt diese Erscheinung *optische Aktivität.* Rechtsdrehende Verbindungen werden durch ein (+), linksdrehende durch ein (−) vor dem Namen gekennzeichnet (z. B. (+)-Milchsäure). Eine äquimolare Mischung beider Enantiomerer dreht die Ebene von polarisiertem Licht nicht und wird *Racemat* (*racemische Mischung, Racemform*) genannt. Wegen ihres entgegengesetzten Verhaltens gegenüber polarisiertem Licht werden Enantiomere gelegentlich auch als *optische Antipoden* oder *optische Isomere* bezeichnet. In ihren chemischen Eigenschaften unterscheiden sich Enantiomere nur wenn sie mit einer Verbindung reagieren, die selbst ein Enantiomeres ist.

Voraussetzung für das Auftreten von Enantiomeren sind **chirale** Moleküle. Ein Molekül ist immer dann chiral, wenn es keine (gedachte) Symmetrieebene (Spiegelebene) gibt, welche die eine Molekülhälfte in die andere überführt, und wenn kein Inversionszentrum (Symmetriezentrum) und keine Inversionsachse vorhanden ist (vgl. Abschnitt 12.2, S. 185). Diese Voraussetzungen sind erfüllt, wenn an einem einzelnen Kohlenstoff-Atom vier verschiedene Substituenten (Liganden) gebunden sind; ein solches C-Atom ist ein *asymmetrisch substituiertes Kohlenstoff-Atom* oder ein *stereogenes Atom.* Es gibt jedoch auch chirale Moleküle ohne asymmetrisch substituierte Atome (der Katalysator für die Propylen-Polyinsertion ist ein Beispiel, s. S. 549). Moleküle mit Spiegelebene, Inversionszentrum oder Inversionsachse sind **achiral;** sie lassen sich mit ihrem Spiegelbild zur Deckung bringen. Konformationsisomere sind nicht chiral, wenn sich durch Drehung um Bindungen ein Konformeres finden lässt, das achiral ist. Viele organische Verbindungen, insbesondere die meisten Naturstoffe, sind chiral, wobei in der Natur oft nur eines der beiden möglichen Stereoisomeren vorkommt. In Abb. 33.2 sind einige achirale und chirale Moleküle gezeigt.

Bei Schuhen, die chiral sind, lässt sich der rechte und der linke Schuh jeweils in eindeutiger Weise erkennen und bezeichnen. In entsprechender Weise können auch chirale Moleküle gekennzeichnet werden. Man verwendet dazu die von Cahn, Ingold und Prelog vorgeschlagene Nomenklatur, nach der an einem asymmetrisch substituierten Kohlenstoff-Atom entweder (*R*)- oder (*S*)-Konfigu-

ration vorliegt (*R* = rectus = rechts; *S* = sinister = links). Zur Festlegung der Konfiguration in der Verbindung *Cwxyz* werden die vier Substituenten nach bestimmten Prioritätsregeln in der Reihenfolge *w* > *x* > *y* > *z* geordnet. Dann betrachtet man das asymmetrisch substituierte Kohlenstoff-Atom so, dass der Substituent *z*, also der letzte in der Rangliste, vom Betrachter abgewandt ist. Sind aus dieser Blickrichtung die restlichen drei Substituenten nach abnehmender Priorität *w* > *x* > *y* im Uhrzeigersinn angeordnet, so wird dem asymmetrisch substituierten C-Atom die Konfiguration (*R*) zugewiesen; die (*S*)-Konfiguration ergibt sich bei einer Anordnung gegen den Uhrzeigersinn (Abb. 33.3).

Die genannten Regeln lassen sich auf beliebige andere Verbindungen *Xwxyz* mit einem tetraedrisch koordinierten, asymmetrisch substituierten Atom X anwenden. Sind in einem Molekül mehrere asymmetrisch substituierte C-Atome vorhanden, so muss die Zuordnung zur (*R*)- oder (*S*)-Konfiguration für jedes einzelne dieser C-Atome erfolgen. Die Regeln zur Festlegung der Sequenz der Substituenten sind im Merkkasten in der Randspalte aufgeführt.

Häufig werden anstatt der perspektivisch gezeichneten Keilstrichformeln die zweidimensionalen Projektionsformeln nach Emil Fischer benutzt. Bei den Fischer-Projektionsformeln wird die Hauptkohlenstoff-Kette des Moleküls senkrecht gezeichnet, wobei dasjenige Atom nach oben weist, bei dem bei der systematischen Nomenklatur die Nummerierung beginnt. Bei Aldehyden, Ketonen und Carbonsäuren steht demnach die Aldehyd-, Oxo- oder Carboxy-Gruppe im oberen Teil der Projektionsformel. Die Substituenten an einem Kohlenstoff-Atom werden aus der Orientierung, wie sie in Abb. 33.3b gezeigt ist, in die Papierebene projiziert (Abb. 33.3c). Entsprechend dieser Vereinbarung darf die Fischer-Projektionsformel eines chiralen Moleküls nicht um 90° gedreht werden, da dies einer Vertauschung der Substituenten und damit einer Umkehr der Konfiguration entspräche (die hinter der Papierebene befindlichen Substituenten kämen entgegen der Vereinbarung auf eine horizontale Linie). Eine Drehung um 180° ist dagegen erlaubt.

Vor allem bei Naturstoffen wird anstelle der (*R*)/(*S*)-Nomenklatur meist noch die ältere D/L-Bezeichnung nach Fischer benutzt (D = dextro, rechts; L = laevo, links). Steht in der Fischer-Projektionsformel eines chiralen Moleküls eine OH- oder eine NH_2-Gruppe am asymmetrisch substituierten Kohlenstoff-Atom nach rechts, so wird das Symbol D verwendet, steht sie nach links, liegt die L-Konfiguration vor. Sind mehrere asymmetrisch substituierte Kohlenstoff-Atome im Molekül vorhanden, so bezieht sich die D/L-Konfigurationsangabe auf das unterste davon in der Projektionsformel.

Die D/L- und (*R*)/(*S*)-Bezeichnung für dasselbe chirale Molekül weicht häufig voneinander ab, d. h. ein Molekül mit D-Konfiguration besitzt nicht notwendigerweise die (*R*)-Konfiguration. Dies beruht auf der unterschiedlichen Herleitung der beiden Nomenklatursysteme. Je nach Zweckmäßigkeit wird das eine oder andere der beiden Systeme verwendet, wobei sich das allgemeiner anwendbare (*R*)/(*S*)-System immer mehr durchsetzt.

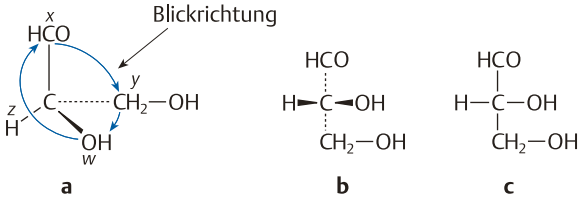
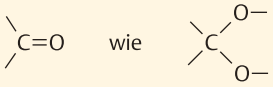


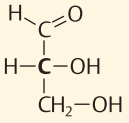
Abb. 33.3 Verschiedene Formeln für (*R*)-(+)-Glycerinaldehyd (2,3-Dihydroxypropanal).
a Keilstrichformel mit Angabe der Prioritätensequenz *w, x, y, z* für die Substituenten am asymmetrisch substituierten C-Atom
b Keilstrichformel aus einer anderen Blickrichtung, bei der sich die hinter der Papierebene liegenden Substituenten auf einer vertikalen Linie befinden
c Fischer-Projektionsformel.

Regeln zur Ordnung von Substituenten nach fallender Priorität nach Cahn, Ingold und Prelog (CIP-Regeln):

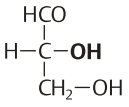
1. Von einem Substituenten wird das Atom betrachtet, das direkt an das asymmetrisch substituierte C-Atom gebunden ist (erste Sphäre). Haben verschiedene Substituenten gleichartige Atome in der ersten Sphäre, dann werden die mit ihnen verbundenen Atome der zweiten Sphäre herangezogen usw. Ist ein Atom mit einem anderen durch eine Doppel- oder Dreifachbindung verknüpft, so wird es wie zwei bzw. drei Atome gezählt; z. B. zählt



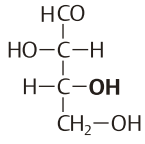
2. Das Atom mit der höheren Ordnungszahl hat die höhere Priorität.
3. Bei isotopen Atomen hat dasjenige mit der höheren Masse Priorität.
4. Bei Alkenyl-Gruppen geht *Z* vor *E*.
5. Bei chiralen Substituenten geht (*R*) vor (*S*).
   Beispiel (vgl. Abb. 33.3):



1: OH, da O eine höhere Ordnungszahl als C und H hat
2: CHO, wird wie $CH(O)_2$ gewertet mit zwei O in der zweiten Sphäre
3: CH_2OH hat nur ein O in der zweiten Sphäre
4: H



D-(+)-Glycerinaldehyd
(*R*)-(+)-Glycerinaldehyd
(2*R*)-2,3-Dihydroxypropanal



D-(–)-Threose
(ein Zucker)
(2*S*,3*R*)-(–)-2,3,4-Trihydroxybutanal

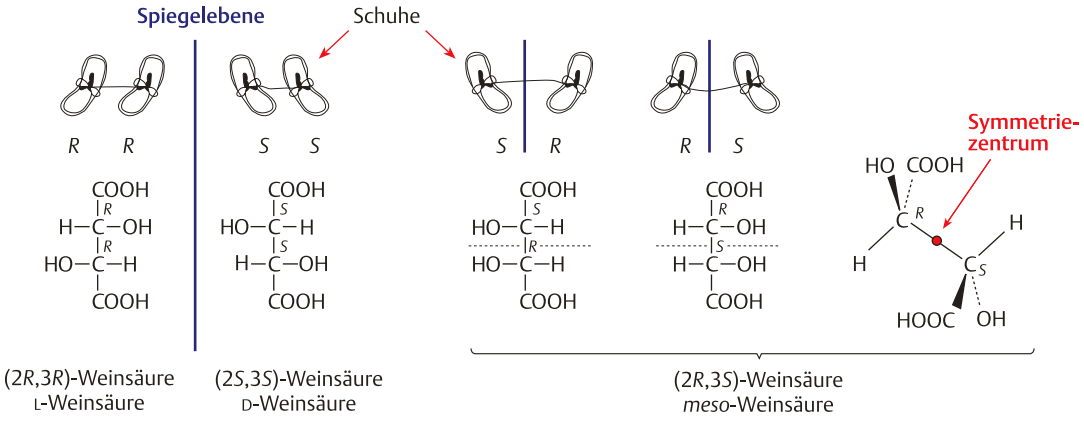


Abb. 33.4 N = 2 Schuhe (chirale Gegenstände) oder N = 2 asymmetrisch substituierte Kohlenstoff-Atome können auf 2^N = 4 Arten zusammengeknüpft werden. Wenn gegenseitige Beweglichkeit gegeben ist (Verknüpfung nur über Schuhbänder oder Drehbarkeit um C—C-Bindungen), so können die Kombinationen *RS* und *SR* allerdings nicht als verschieden angesehen werden: die Schuhe können in ihrer Lage gegenseitig vertauscht werden; bei Drehung der Projektionsformel der *meso*-Weinsäure um 180° erweisen sich beide als identisch. Diese Situation ist erfüllt, wenn das Molekül als Ganzes nicht chiral ist; in der Formel ganz rechts ist die *meso*-Weinsäure in einer Konformation mit Symmetriezentrum gezeigt, und die Projektionsformeln besitzen eine Spiegelebene. Die Paare *RR* und *SS* lassen sich nicht ineinander überführen, sind aber spiegelbildlich zueinander (d. h. sie sind Enantiomere).

Wenn N chirale Gegenstände, zum Beispiel N asymmetrisch substituierte Kohlenstoff-Atome oder N Schuhe aneinandergeknüpft werden, so gibt es dafür 2^N Möglichkeiten, und zwar 2^{N-1} Paare von Enantiomeren (Abb. 33.4). Wenn die Verknüpfung nicht starr ist, etwa weil die Schuhe nur mit ihren Schuhbändern aneinandergebunden sind oder weil Atomgruppen um Einfachbindungen gegenseitig verdreht werden können, so können manche der 2^N Möglichkeiten ineinander überführt werden, die tatsächliche Zahl der Möglichkeiten ist dann entsprechend kleiner; dies ist der Fall, wenn sich für die Schuhe oder Atome eine Anordnung finden läßt, die als Ganzes nicht chiral ist.

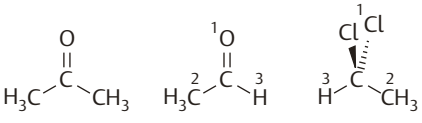
Während die Enantiomeren völlig gleiche chemische und physikalische Eigenschaften haben (ausgenommen die Drehung der Ebene von linear polarisiertem Licht und die Reaktivität gegenüber anderen Enantiomeren), unterscheiden sich die 2^{N-1} übrigen Isomeren in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften: sie sind Diastereomere.

33.1.1 Prochiralität

Wenn aus zwei achiralen Verbindungen ein chirales Produkt entsteht, werden beide Enantiomeren im Verhältnis 1 : 1 gebildet, d. h. man erhält die Racemform. Wenn eine enantiomerenreine chirale Verbindung mit einer zweiten chiralen Verbindung reagiert, ist das Verhalten verschieden, je nachdem ob es sich bei der zweiten Verbindung um das eine oder das andere Enantiomere handelt.

Wenn eine achirale mit einer chiralen Verbindung reagiert, kommt es darauf an, ob die achirale Verbindung prochiral ist. Ein achirales Molekül ist **prochiral,** wenn bei einer Reaktion daraus ein chirales Molekül entsteht. Dies ist dann erfüllt, wenn eine spiegelsymmetrische (und somit achirale) Atomgruppe *enantiotop* ist: die Atomgruppe unterscheidet sich je nachdem, von welcher Seite man auf die Spiegelebene blickt. Sind beide Ansichten gleich, ist die Atomgruppe *homotop.* Zur Bezeichnung von Enantiotopen dient die *Re-Si*-Nomenklatur. Hat ein in der Spiegelebene liegendes Atom drei Substituenten in der Spiegelebene, so blickt man von der *Re*-Seite auf die Ebene, wenn die drei Liganden gemäß der Prioritätsregeln im Uhrzeigersinn angeordnet sind. Die andere Seite ist die *Si*-Seite. Bei spiegelsymmetrischen Atomgruppen mit tetraedrischem Gerüst wie bei $Cl_2HC{-}CH_3$ betrachtet man den Durchstoßpunkt der Cl···Cl-Verbindungslinie durch die Spiegelebene als befände sich dort ein Cl-Atom.

Drei spiegelsymmetrische Moleküle:

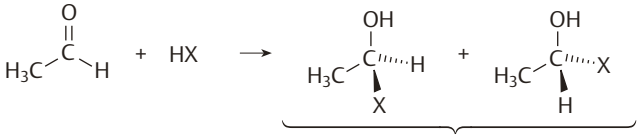


homotop | enantiotop *Si*-Seite | enantiotop *Re*-Seite

Die ältere, anders definierte Bezeichnung mit pro-*R* und pro-*S* hat gewisse Mängel und wird von der *Re-Si*-Nomenklatur abgelöst

Achtung: Wird ein prochirales Molekül von der *Si*-Seite angegriffen, ist das Produkt nicht notwendigerweise das *S*-Enantiomere. Die Prioritätsfolge der Substituenten kann für Edukt und Produkt verschieden sein.

Acetaldehyd ist prochiral. Bei der Addition eines Moleküls HX wird aus dem Aldehyd-C-Atom ein asymmetrisch substituiertes Atom. Es entsteht ein Enantiomerengemisch im Verhältnis 1 : 1. Falls jedoch X eine chirale Atomgruppe ist, ist es nicht mehr gleichwertig, auf welcher Molekülseite HX angreift; das Ergebnis ist ein Diastereomerengemisch in einem Mengenverhältnis, das im Allgemeinen von 1 : 1 abweicht:



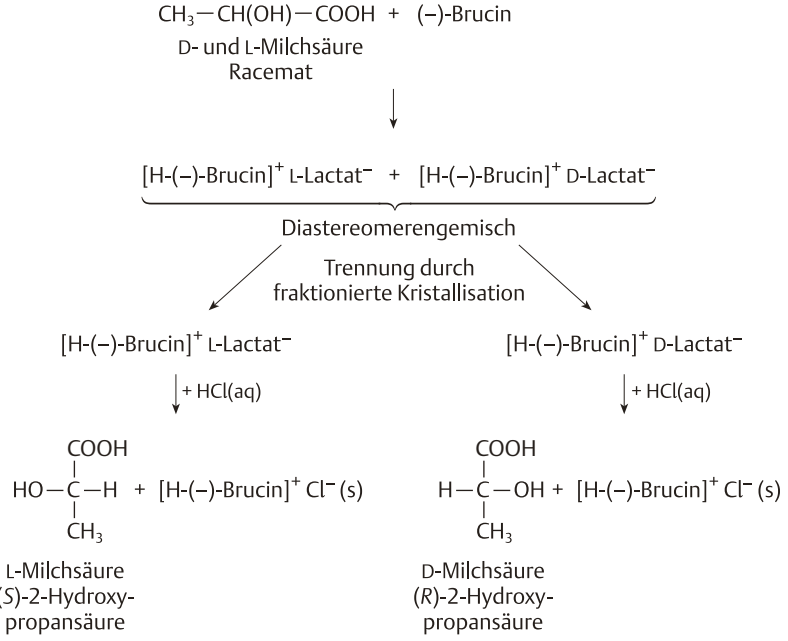
Enantiomere; Diastereomere, falls X chiral ist

Enzyme sind chirale Katalysatoren. Wird an ein Enzym-Molekül ein prochirales Molekül angelagert, dann wird eine seiner beiden Molekülseiten bevorzugt. Die durch das Enzym katalysierte Reaktion kann dann stereoselektiv ablaufen, d. h. ein enantiomerenreines chirales Produkt liefern.

33.2 Racemat-Trennung und Synthese chiraler Moleküle

Da die meisten in Lebewesen vorkommenden organischen Verbindungen chiral sind, ist die Herstellung von chiralen Wirkstoffen von großer Bedeutung. Bei Medikamenten, Pflanzenschutzmitteln, Duftstoffen usw. zeigt oft nur eines der Enantiomeren die gewünschte Wirkung.

Wie von Louis Pasteur erstmals erkannt, bilden sich beim Kristallisieren eines Racemats manchmal zwei Sorten von zueinander spiegelbildlichen Kristallen, in denen jeweils nur ein Enantiomeres vorkommt. Impft man eine übersättigte Lösung des Racemats mit Kristallen der einen Sorte, so lässt sich ein Kristallisieren von nur einem der Enantiomeren erreichen. Wichtiger sind Racemat-Trennungen mit Hilfe von chiralen Hilfssubstanzen. Die Moleküle der Hilfssubstanz verbinden sich mit den beiden Enantiomeren, wobei Diastereomere entstehen. Diese lassen sich aufgrund ihrer verschiedenen physikalischen Eigenschaften trennen. Anschließend wird die Hilfssubstanz wieder abgelöst. Ein Beispiel ist die Trennung von racemischer Milchsäure mit Hilfe einer chiralen Base wie (–)-Brucin in wässriger Lösung:



L-Milchsäure
(*S*)-2-Hydroxy-
propansäure

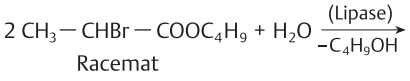
D-Milchsäure
(*R*)-2-Hydroxy-
propansäure

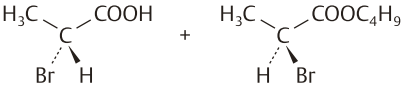
Das Medikament Thalidomid (Contergan) ist ein Musterbeispiel für die unterschiedliche Wirkung von Enantiomeren. Nur das (*S*)-Enantiomere verursacht Missbildungen bei Embryonen, allerdings nicht bei Ratten (an denen es geprüft worden war). Beide Enantiomere wirken als Schlafmittel, und als solches war das Racemat im Handel. Nachdem Missbildungen bei Kindern aufgetreten waren und die Ursache erkannt war, wurde der Vertrieb 1962 eingestellt.

Gesellschaft Deutscher Chemiker

Louis Pasteur
* 1822 Dôle/Franche-Comté
† 1895 Villeneuve-l'Etang/Île de France

Beispiel einer stereoselektiven enzymatischen Esterspaltung:





(*R*)-2-Brompropansäure

(*S*)-2-Brompropansäurebutylester (unverändert)

Enantiomerenüberschuss:

$$\text{e.e.} = \left|\frac{x(R) - x(S)}{x(R) + x(S)}\right| \cdot 100\ \%$$

In ähnlicher Weise lassen sich racemische Gemische von Basen mit einer chiralen Säure über die diastereomeren Salze trennen. Aus dem Racemat eines Alkohols können mit einer chiralen Säure diastereomere Ester hergestellt und getrennt werden; nach Verseifung erhält man die enantiomerenreinen Alkohole.

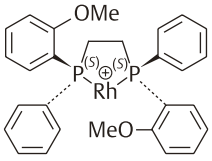
Ohne den Umweg über Diastereomere können Racemate chromatographisch an chiralen stationären Phasen getrennt werden; Cyclodextrine sind hier besonders wirkungsvoll (S. 555). Enzyme sind chirale biochemische Katalysatoren (vgl. Abschnitt 34.10, S. 584), die sich oft verschieden gegenüber Enantiomeren verhalten. Zum Beispiel sind die Hydrolasen Enzyme, welche die Hydrolyse von Estern und Amiden katalysieren. Von einem racemischen Estergemisch wird so einer der beiden enantiomeren Ester schneller hydrolisiert (kinetische Racematspaltung).

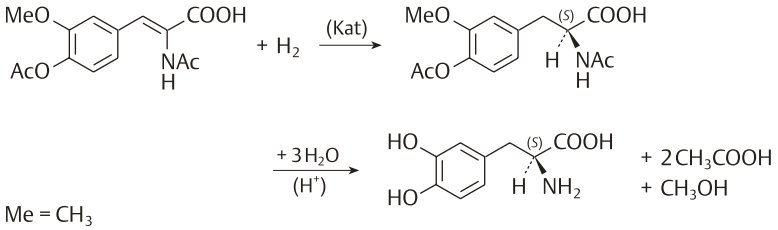
Die Qualität der Enantiomerentrennung wird mittels *e.e.-Werten* bezeichnet (e.e. = enantiomeric excess = Enantiomerenüberschuss). In der nebenstehenden Formel sind $x(R)$ und $x(S)$ die jeweiligen Stoffmengenanteile der beiden Enantiomeren. Eine Mischung mit $x(R) = 0{,}96$ und $x(S) = 0{,}04$ entspricht also einem Enatiomerenüberschuss von e.e. = 92 %.

Ist man nur an einem der Enantiomeren interessiert, so nimmt man bei allen Verfahren zur Racemat-Trennung den Verlust der Hälfte des eingesetzten Materials in Kauf. Deshalb sind Syntheseverfahren vorteilhaft, bei denen von vornherein nur ein Enantiomeres entsteht. Dafür kommen die folgenden beiden Verfahren in Betracht.

- Verwendung von Edukten aus dem **„chiralen Pool“.** Darunter versteht man die breite Palette der natürlich vorkommenden enantiomerenreinen Verbindungen (Terpene, Zucker, Alkaloide, Aminosäuren u. a.) einschließlich der Verbindungen, die man von Mikroorganismen produzieren lassen kann (z. B. Penicilline). L-Ascorbinsäure (Vitamin C) kann zum Beispiel aus dem Naturstoff D-Glucose hergestellt werden (über sechs Zwischenstufen). Anwendbar ist das Verfahren nur, wenn bei keinem der Reaktionsschritte *Racemisierung* eintritt. Das ist dann der Fall, wenn eine Reaktion nicht stereoselektiv abläuft und ein Racemat entsteht, obwohl von einem reinen Enantiomeren ausgegangen wurde.
- Große Bedeutung hat die **enantioselektive Synthese** (auch asymmetrische Synthese genannt) aus achiralen Edukten mit Hilfe von chiralen Katalysatoren. Ein Beispiel ist die von William Knowles entdeckte Synthese von L-DOPA (Medikament gegen Parkinson-Krankheit) durch Hydrierung eines achiralen Alkens mit einem chiralen Rhodium-Komplex als Katalysator:

Katalysator:





Me = CH_3
Ac = $COCH_3$

(*S*)-3,4-Dihydroxyphenylalanin (L-DOPA)

Als chirale Katalysatoren wirken auch Enzyme in der Biochemie. Pflanzen bauen zum Beispiel nur D-Glucose aus Kohlendioxid und Wasser auf.

33.3 Polymerchemie

Makromoleküle sind Moleküle mit hoher Molekülmasse. Die natürlich vorkommenden Proteine und Nucleinsäuren bestehen aus Makromolekülen, die aus mehreren Sorten von Baueinheiten in einer nichtperiodischen Ordnung aufgebaut sind. Makromolekulare Verbindungen, die aus lauter gleichen oder gleichartigen Molekülen, den **Monomeren,** aufgebaut sind, werden **Polymere** genannt. Zu ihnen gehören Naturstoffe wie Stärke und Cellulose sowie die zahlreichen synthetisch hergestellten Kunststoffe.

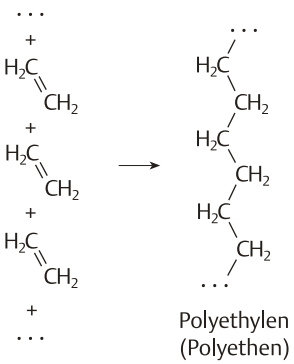
Je nach Art der Reaktion, die vom Monomeren zum Polymeren führt, unterscheidet man zwischen Polymerisation, Polykondensation und Polyaddition.

Gesellschaft Deutscher Chemiker

Hermann Staudinger,
Begründer der Makromolekularen Chemie
* 1881 Worms
† 1965 Freiburg/Breisgau

Bei der **Polymerisation** ist das Monomere in der Regel eine ungesättigte Verbindung, meistens ein Alken. Während der Reaktion werden die Doppelbindungen im Monomeren gelöst und neue Bindungen zwischen den Molekülen geknüpft. Aus Ethen (Ethylen) entsteht so zum Beispiel Polyethen (Polyethylen).

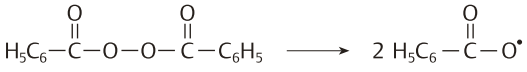
Die kettenförmigen Polyethylen-Moleküle bestehen aus tausenden von Atomen. In der Regel sind die Moleküle nicht alle gleich groß, die Molekülmasse ist also nicht einheitlich. Polyethylen ist ein zäher, relativ weicher, biegsamer und wachsähnlicher Kunststoff, der zahllose Anwendungen gefunden hat.



Polyethylen
(Polyethen)

Die Polymerisation kann über Radikale, Ionen oder an einem Katalysator ablaufen. Bei der **radikalischen Polymerisation** wird die Reaktion durch Zusatz einer kleinen Menge eines Radikal-Bildners ausgelöst; Radikal-Bildner sind insbesondere organische Peroxide, die schon bei gelindem Erwärmen durch Bruch der O—O-Bindung zerfallen. Das gebildete Radikal greift die π-Bindung des monomeren Alkens an und bildet ein neues Radikal (Kettenstart-Reaktion). Dieses greift ein weiteres Monomeres an, und dieser Schritt wiederholt sich immer wieder (Kettenfortpflanzungs-Reaktion):

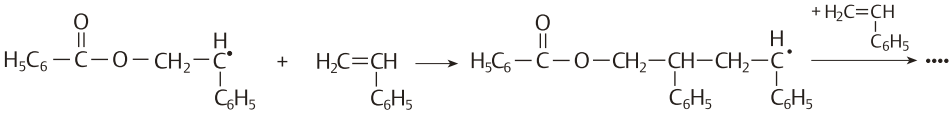
Kettenstart-Reaktion:



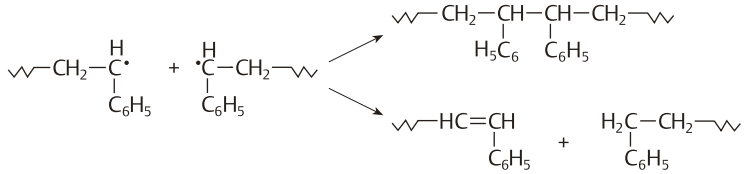
Dibenzoylperoxid

Styrol (Phenylethen, Styren)

Kettenfortpflanzungs-Reaktion:



Kettenabbruch-Reaktion:



deutsch	englisch
Polymerisation	polymerization
Polykondensation	condensation polymerization
Polyaddition	addition polymerization
Polyinsertion	insertion polymerization
monomer	monomeric
polymer	polymeric
das Monomere	the monomer
das Polymere	the polymer

In jüngerer Zeit wird im Deutschen häufig auch „das Monomer“, „das Polymer“ gesagt

Max-Planck-Gesellschaft

Karl Ziegler
* 1898 Helsa/Hessen
† 1973 Mülheim/Ruhr

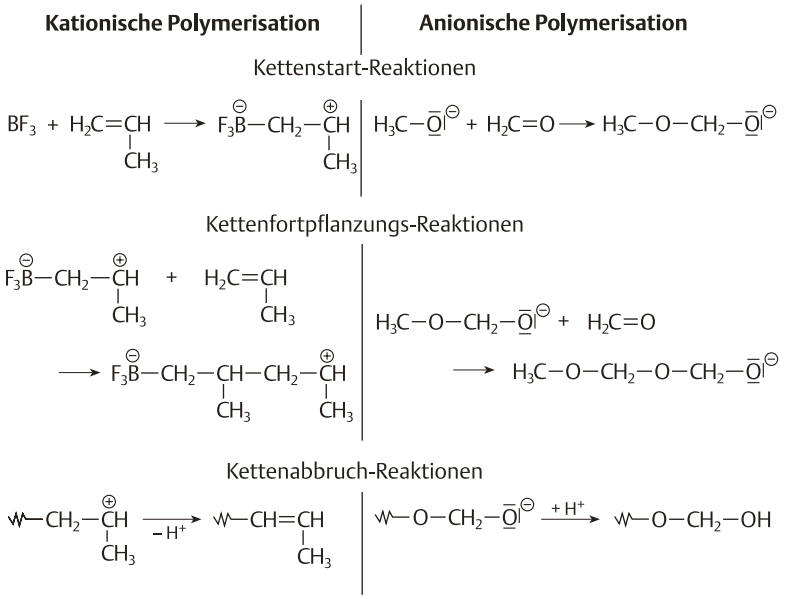
Giulio Natta
* 1903 Imperia/Ligurien
† 1979 Bergamo

Die Kettenfortpflanzungs-Reaktion erfolgt so lange, bis der Vorrat an Monomeren erschöpft ist oder bis es zu einer Kettenabbruch-Reaktion kommt, sei es weil zwei Radikale zusammenfinden oder durch andere Reaktionen, zum Beispiel mit anwesenden Verunreinigungen. Um eine möglichst hohe Molekülmasse zu erzielen, darf die Konzentration des zugesetzten Kettenstarters nicht zu groß sein; anderenfalls ist die Zahl der wachsenden Ketten zu groß und es kommt zur baldigen Erschöpfung des Monomerenvorrats.

Radikalische Polymerisationen können auch durch erhöhte Temperatur oder durch Lichteinstrahlung gestartet werden.

Das sogenannte Hochdruckpolyethylen wird durch Erhitzen von Ethylen auf 100 – 400 °C unter Druck (100 MPa) hergestellt. Als Polymerisationsstarter dient Sauerstoff oder *tert*-Butylperoxid; es wird kein Lösungsmittel benötigt. Hochdruckpolyethylen besteht aus stark verzweigten Polymerenketten, hat einen geringen Grad an struktureller Ordnung und nur eine geringe Dichte (LDPE = low density polyethylene).

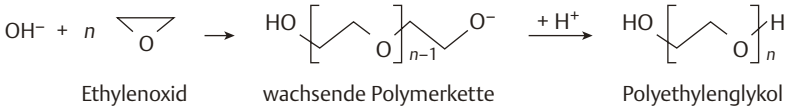
Bei der **ionischen Polymerisation** wächst nicht ein Radikal, sondern ein Ion. Der Kettenstart erfolgt durch Zusatz einer Lewis-Säure (kationische Polymerisation) oder einer Lewis-Base (anionische Polymerisation), zum Beispiel:



Das Beispiel für die anionische Polymerisation zeigt nicht die Polymerisation eines Alkens, sondern einer Carbonyl-Verbindung (Formaldehyd), die zu einem Polyacetal führt. Polymerisationsreaktionen von Alkenen haben die weitaus größere Bedeutung. Die anionische Polymerisation kommt erst zum Stillstand, wenn ein „Stopper“ zugesetzt wird (in obigem Beispiel H^+) oder wenn der Monomerenvorrat erschöpft ist. Setzt man nach Erschöpfung des Vorrats weiteres Monomeres hinzu, setzt die Polymerisation wieder ein; man spricht deshalb von „lebenden Polymeren“.

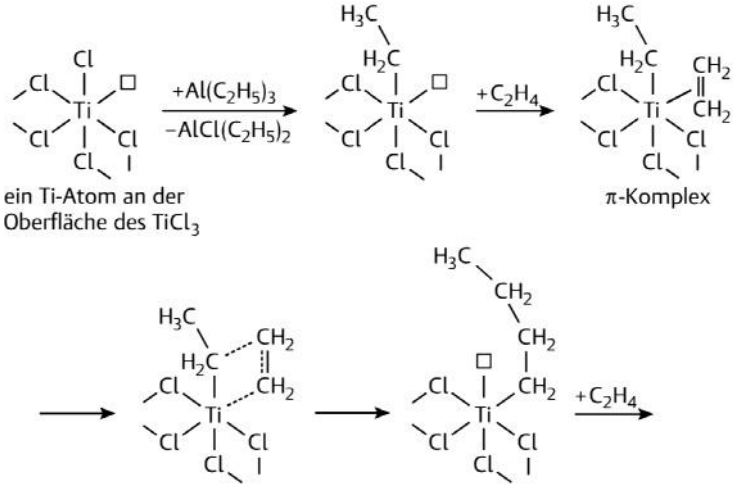
Anstelle von ungesättigten Verbindungen können ringförmige Verbindungen polymerisiert werden (ringöffnende Polymerisation). Ein Beispiel ist die anionische Polymerisation von Ethylenoxid (Oxiran; vgl. Seite 520), bei der Polyethylenglykol erhalten wird:

Je nach Polymerisationsgrad ist Polyethylenglykol pastenartig (n = 4 – 9) oder

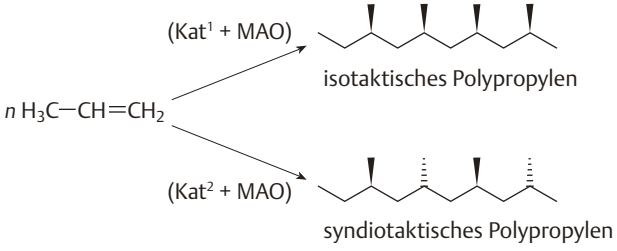


fest. Aus Gemischen davon werden wasserlösliche kosmetische und pharmazeutische Salben hergestellt.

Die **Polyinsertion** ist eine Polymerisation, die an einem Katalysator wie dem *Ziegler-Natta-Katalysator* stattfindet. Das ist ein Gemisch von Titantetrachlorid und Triethylaluminium, das zur Polymerisation von Ethylen dient. Die beiden Katalysator-Komponenten reagieren zunächst miteinander, wobei festes Titantrichlorid entsteht. Titantrichlorid hat eine Struktur ähnlich wie festes Aluminiumtrichlorid, mit Ti-Atomen der Koordinationszahl 6 in oktaedrischer Umgebung; jedes Cl-Atom ist an zwei Ti-Atome gebunden (Abb. 24.5, S. 378). An der Oberfläche gibt es einzelne endständige Cl-Atome. In einem ersten Schritt werden diese Cl-Atome durch Ethyl-Gruppen substituiert. Die betreffenden Ti-Atome haben noch eine freie Koordinationsstelle. Dort lagert sich ein Ethylen-Molekül als π-Komplex an (vgl. S. 492). Durch eine Umlagerung entsteht eine verlängerte Alkyl-Gruppe und es wird wieder eine Koordinationsstelle frei. Dort lagert sich erneut ein Ethylen-Molekül an usw., wobei die Alkyl-Gruppe immer länger wird (□ steht für eine freie Koordinationsstelle):



Mit Propylen (Propen) wird *isotaktisches* Polypropylen gebildet. Es gibt auch Katalysatoren, die ein *syndiotaktisches* Polymeres liefern. Beim isotaktischen Produkt befinden sich die Methyl-Gruppen alle auf der gleichen Seite der Polymerkette, beim syndiotaktischen befinden sie sich abwechselnd auf der einen und der anderen Seite:

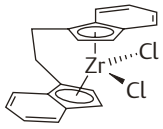


Als Katalysatoren dienen chirale Zirconium-Verbindungen, in denen substituierte Cyclopentadien-Ringe über ihre π-Orbitale an das Zr-Atom gebunden sind (π-Komplexe, vgl. S. 491). Der eigentliche Katalysator ist jedoch eine kationische Spezies, die sich erst nach Zusatz eines Cokatalysators bildet. Ein beliebter Cokatalysator ist Methylaluminoxan (MAO), das aus Trimethylaluminium durch Zusatz von Wasser entsteht (Cp—Cp steht für den Liganden mit den Cyclopentadien-Ringen):

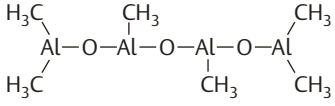
$$(Cp{-}Cp)ZrCl_2 \xrightarrow{+MAO} (Cp{-}Cp)ZrCH_3Cl \xrightarrow{+MAO} \underset{\text{katalytisch aktiv}}{(Cp{-}Cp)ZrCH_3^+} + [ClMAO]^-$$

$TiCl_4(l) + Al(C_2H_5)_3 \rightarrow$
$TiCl_3(s) + AlCl(C_2H_5)_2 + ½\ C_2H_4 + ½\ C_2H_6$

Katalysator für die Propylen-Polyinsertion z. B.

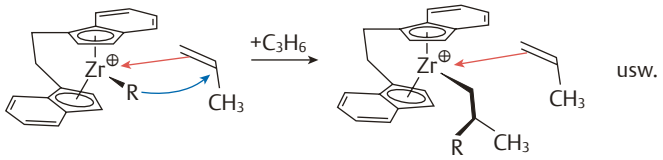


$$4\ Al(CH_3)_3 + 3\ H_2O \xrightarrow{-6\ CH_4}$$



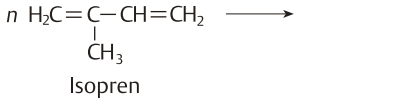
Methylaluminoxan (MAO)
(zu größeren Einheiten assoziiert über Al···O-Kontakte; keine einheitliche Struktur)

Der Ligand lässt den Angriff der Propylen-Moleküle an das Zr-Atom nur in einer Orientierung zu:

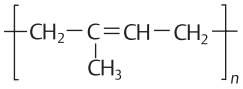


Isotaktisches und syndiotaktisches Polypropylen lassen sich kristallisieren und haben gute mechanische Eigenschaften. Radikalisch hergestelltes Polypropylen besteht aus relativ kurzen Polymerketten und ist zudem *ataktisch,* mit völlig ungeordnet angeordneten Methyl-Gruppen; es ist klebrig und als Werkstoff unbrauchbar. Mit $(C_5H_5)_2Zr(C_6H_5)_2$ + MAO als Katalysator entsteht ein isotaktisches Polypropylen, wobei aber gelegentlich Baufehler auftreten, mit einem Wechsel der Orientierung, so dass die Polymerkette aus abwechselnden isotaktischen Blöcken besteht (Stereoblöcke); dadurch wird das Material gummiartig elastisch.

Die Polymerisation von Alkinen und Dienen führt zu ungesättigten Polymeren. Polyisopren kommt in der Natur als *Kautschuk* vor. Synthetischer Kautschuk wird meist durch Polyinsertion mit folgenden 1,3-Dienen hergestellt:



Isopren
(2-Methyl-1,3-butadien)



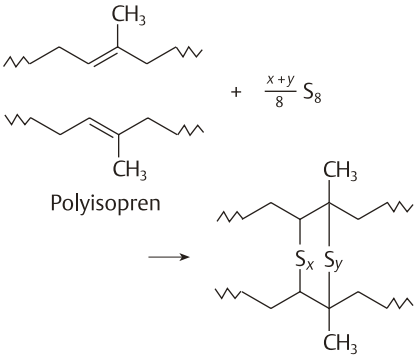
Polyisopren

$H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2$
1,3-Butadien

$H_2C{=}CCl{-}CH{=}CH_2$
2-Chlor-1,3-butadien
(Chloropren)

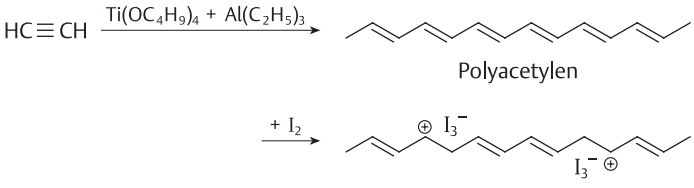
$H_2C{=}C(CH_3){-}C(CH_3){=}CH_2$
2,3-Dimethyl-1,3-butadien

Weil diese Polymeren noch Doppelbindungen enthalten, können mit ihnen weitere Reaktionen durchgeführt werden. Von Bedeutung sind dabei Reaktionen, die zu einer Vernetzung der Ketten untereinander führen. Im Falle des Kautschuks wird die Vernetzung durch Addition von Schwefel durchgeführt; durch diese „Vulkanisation" des Kautschuks entsteht Gummi.

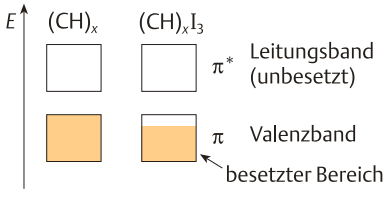


Gummi

Elektrisch leitende Polymere sind Polyene mit einem durchgehenden System von konjugierten Doppelbindungen. Der einfachste Vertreter ist das von Hideki Shirakawa entwickelte, durch Ziegler-Natta-Katalyse hergestellte Polyacetylen. Wie in Abschnitt 9.6 (S. 142 f.) erläutert, liegen hier delokalisierte π-Bindungen vor, mit einem vollbesetzten Valenzband von bindenden π-Orbitalen und einem unbesetzten Band von antibindenden Orbitalen. Das Material ist halbleitend.

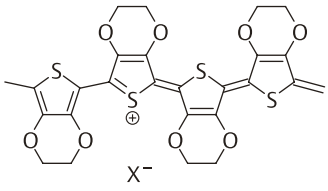


Polyacetylen-Kation-triiodid, $(CH)_x^+ \cdot I_3^-$, $x > 10$



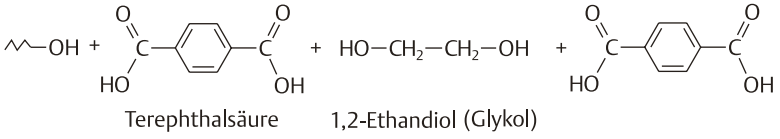
Durch Oxidation mit Iod werden Elektronen aus dem oberen Bereich des Valenzbandes entfernt, womit Elektronen von einem Energieniveau auf ein anderes innerhalb des Valenzbandes wechseln können. Das Material wird metallisch leitend. Die Situation ist ähnlich wie bei einem *p*-dotierten Halbleiter Abb. 9.29, S. 148 und Abschnitt 9.10, S. 149).

Polyacetylen ist luftempfindlich und deshalb für den Alltagsgebrauch wenig geeignet. Unempfindliche Polyene wie partiell oxidiertes Polyethylendioxythiophen finden Anwendung für Beschichtungen antistatischer Verpackungen, in Kondensatoren und in Zukunft voraussichtlich für Leuchtdioden aus Kunststoff (Organic Light Emitting Diode, OLED).

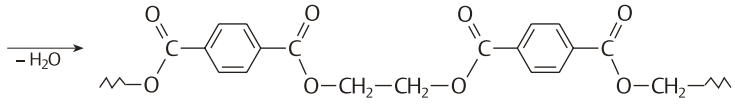


Polyethylendioxythiophen

Die **Polykondensation** findet zwischen Monomeren unter Eliminierung kleiner Moleküle, meist Wasser, statt. Die wichtigsten Polykondensationsprodukte sind die Polyester und die Polyamide. *Polyester* entstehen aus einer Dicarbonsäure und einem Diol (zweiwertigem Alkohol), zum Beispiel:

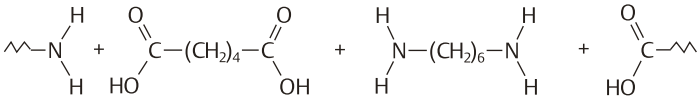


Terephthalsäure 1,2-Ethandiol (Glykol)

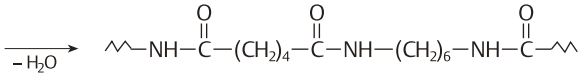


ein Polyester

Analog entstehen *Polyamide* aus Dicarbonsäuren und Diaminen, zum Beispiel:



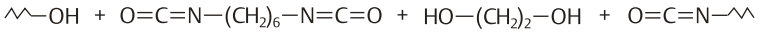
Hexandisäure (Adipinsäure) 1,6-Diaminohexan (Hexamethylendiamin)



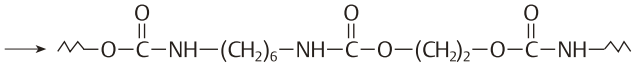
Nylon 66, ein Polyamid

Polyester und Polyamide enthalten als typische Molekül-Bausteine Carbonsäureester- bzw. Carbonsäureamid-Gruppen.

Polyurethane entstehen durch **Polyaddition** aus Diisocyanaten und Diolen, zum Beispiel:



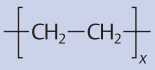
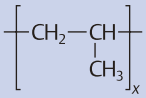
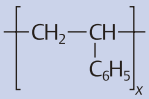
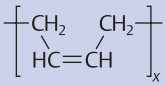
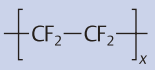
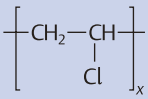
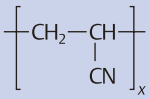
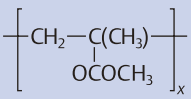
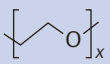
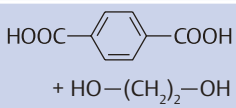
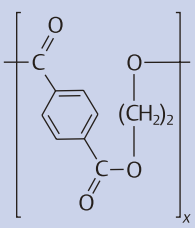
1,6-Hexandiisocyanat Glykol



ein Polyurethan

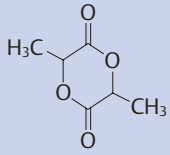
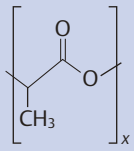
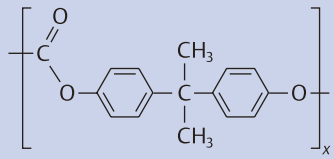
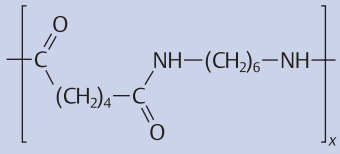
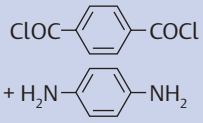
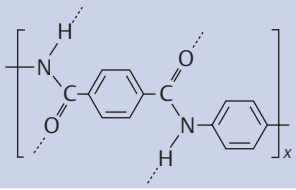
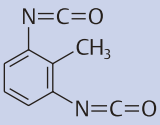
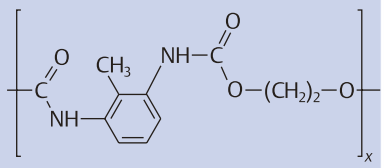
Tab. 33.1 gibt eine Übersicht über technisch wichtige Polymere. Polyethylen ist das Polymere mit den größten Produktionszahlen.

Tab. 33.1 Technisch wichtige Polymere.

Monomeres	Polymeres	Name (Kurzbezeichnung)	Eigenschaften	Verwendung	Syntheseweg
1. **Polyalkene**					
$H_2C{=}CH_2$ Ethylen		Polyethylen (LDPE) (low density PE)	biegsam, zäh, wachsartig	Folien, elektr. Isolation	radikalisch
		Polyethylen (HDPE) (high density PE)	schlagzäh, steif	Flaschen	Polyinsertion
$H_2C{=}CH{-}CH_3$ Propylen (Propen)		Polypropylen (PP) isotaktisch	starr, zäh	Formteile, fettbeständige Verpackungen	Polyinsertion
		syndiotaktisch	elastisch	Folien	
		Stereoblock	gummiartig	Dachabdeckung	
$H_2C{=}CH{-}C_6H_5$ Styrol (Phenylethen)		Polystyrol (PS)	hart, starr, transparent, nicht UV-stabil	Formteile, Packmittel, Wärmeisolation	radikalisch
$H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2$ 1,3-Butadien		*cis*-1,4-Polybutadien (BR)	elastisch	Autoreifen	anionisch; Polyinsertion
$F_2C{=}CF_2$ Tetrafluorethylen (Tetrafluorethen)		Polytetrafluorethylen (PTFE, Teflon)	temp.-beständig, chem. resistent, unbrennbar	Gefäße für aggressive Stoffe	radikalisch
$H_2C{=}CH{-}Cl$ Vinylchlorid (Chlorethen)		Polyvinylchlorid (PVC)	gut formbar, Härte durch Zusätze („Weichmacher“) variierbar	Baumaterial, Verpackung, Kunstleder, elektr. Isolation	radikalisch
$H_2C{=}CH{-}CN$ Acrylnitril (Propennitril)		Polyacrylnitril (PAN) (Dralon, Orlon)	zugfest, verspinnbar	Textilien	radikalisch
$H_2C{=}C(CH_3){-}COOCH_3$ 2-Methylacrylsäuremethylester (2-Methylpropensäuremethylester)		Polymethacrylsäuremethylester (PMMA, Plexiglas)	hart, glasklar, wetterbeständig, spröde	Kunstglas	radikalisch
2. **Polyether**					
Ethylenoxid		Polyethylenglykol (PEG)	wasserlöslich	Salben	anionisch
3. **Polyester**					
 Terephthalsäure + Glykol		Polyethylenterephthalat (PET)	verspinnbar, steif	Formteile, Textilien, Getränkeflaschen	Polykondensation

Fortsetzung ►

Tab. 33.1 Fortsetzung

Monomeres	Polymeres	Name (Kurzbezeichnung)	Eigenschaften	Verwendung	Synthese-weg
 Milchsäurelactid		Polymilchsäure (PLA)	biologisch abbaubar, transparent, nicht hitzebeständig	Verpackungsmaterial, Mulchfolien, resorbierbare Implantate	anionisch, kationisch
4. **Polycarbonate**					
$(H_3C)_2C(C_6H_4OH)_2$ + $OCCl_2$ 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan + Carbonylchlorid		Bisphenol-A-Polycarbonat (PC)	hart, glasklar, wetterbeständig	Kunstglas, CD's	Polykondensation
5. **Polyamide**					
$HOOC-(CH_2)_4-COOH$ + $H_2N-(CH_2)_6-NH_2$ Hexandisäure (Adipinsäure) + 1,6-Diaminohexan		Polyamid 66 (PA 66, Nylon)	steif, zäh, reißfest	Formteile, Taue, Teppiche	Polykondensation
 Terephthaloylchlorid + *p*-Phenylendiamin		Aramid (Kevlar)	besonders zug- und reißfest dank Wasserstoffbrücken	kugelsichere Westen, Skier	Polykondensation
5. **Polyurethane**					
 + $HO-(CH_2)_2-OH$ 2,6-Diisocyanatotoluol + Glykol		PUR (Desmodur, Moltopren)	unterschiedlich je nach Zusammensetzung, nicht UV-stabil	Lacke, Klebstoffe, Schaumstoffe	Polyaddition

33.4 Supramolekulare Chemie

Die Eigenschaften und Strukturen von Molekülen werden von den kovalenten Bindungen zwischen ihren Atomen beherrscht. Die deutlich schwächeren intermolekularen Anziehungskräfte (Tab. 33.2) stehen dagegen im Mittelpunkt der *supramolekularen Chemie,* die deshalb auch als die Chemie jenseits der Moleküle bezeichnet worden ist. Ihre Entwicklung ist maßgeblich von Donald Cram, Jean-Marie Lehn und Charles Pedersen gestaltet worden.

Der wesentliche Aspekt bei der supramolekularen Chemie ist die **molekulare Passgenauigkeit** („molekulare Erkennung"). Es kommt also nicht nur auf die Existenz der Anziehungskräfte zwischen den Molekülen an; die sind ohnedies allgegenwärtig und beeinflussen maßgeblich viele Substanzeigenschaften wie Etwas erkennen zu können, setzt die Fähigkeiten der Wahrnehmung und freien Entscheidung voraus. Das sind Eigenschaften, die man weder Molekülen noch Schlüsseln zusprechen kann. Molekulare Passgenauigkeit ist also nicht wirklich eine „molekulare Erkennung". Ein Schlüssel passt in ein Schloss, aber er erkennt es nicht.

Jean-Marie Lehn

Jean-Marie Lehn
* 1939 Rosheim/Elsass

Tab. 33.2 Maßgebliche intermolekulare Anziehungskräfte in der supramolekularen Chemie.

	Beispiel
H-Brücken	Formel auf der nächsten Seite (Randspalte)
schwache Metall-Ligand-Bindungen	Cu^+-Dipyridyl
Ion-Dipol-Anziehung	K^+-18-Krone-6 (Abb. 33.5)
Dispersionskräfte zwischen unpolaren Gruppen („hydrophobe Wechselwirkung“)	Cyclodextrin-Einschlussverbindungen (S. 563)
Dispersionskräfte zwischen gestapelten π-Bindungssystemen	Nucleinsäuren (Abb. 34.9, S. 577)
kovalente Bindungen, die leicht und reversibel geknüpft und gelöst werden können	S—S-Bindungen in Proteinen (S. 573)

Löslichkeit, Kristallstruktur, Schmelzpunkt, Dampfdruck und anderes (Abschnitt 11.1, S. 170). Zusätzlich muss eine verstärkte Tendenz zur Assoziation zwischen den (gleichen oder verschiedenen) Molekülen oder Ionen vorhanden sein. Sie ist dann gegeben, wenn die räumliche Gestalt der Moleküle passgenau aufeinander abgestimmt ist im Sinne eines *Schlüssel-Schloss-Prinzips.*

Ein Beispiel für die molekulare Passgenauigkeit bieten kugelförmige Ionen einer bestimmter Größe mit Kronenethern und Kryptanden. **Kronenether** sind cyclische Polyether. Sie werden in der Art 15-Krone-5 benannt; das bedeutet, 15 Atome bilden einen Ring, von denen fünf O-Atome sind. In der Mitte des Moleküls befindet sich ein Hohlraum, der von den Sauerstoff-Atomen umschlossen wird und in dem je nach Kronengröße Metall-Ionen bestimmter Größe festgehalten werden können. Zum Beispiel passt ein K^+-Ion in das 18-Krone-6-Molekül und wird dort besonders gut festgehalten (Abb. 33.5). Auf der Außenseite des Ringes befinden sich nur unpolare CH_2-Gruppen; dies kann man ausnutzen, um Salze in unpolaren Lösungsmitteln zu lösen. So kann man Kaliumhydroxid oder Kaliumpermanganat, die in Kohlenwasserstoffen unlöslich sind, durch Zugabe von Kronenethern in Lösung bringen.

Noch fester als in Kronenether-Molekülen werden Ionen in **Kryptanden**-Molekülen eingeschlossen (griechisch *kryptos* = verborgen). Kryptanden bestehen aus käfigartigen Molekülen, in deren Innerem ein Hohlraum von zwei N- und mehreren O-Atomen umgeben ist (Abb. 33.5). Diese Atome sind meistens über $CH_2—CH_2$-Gruppen miteinander verbunden. Die Bezeichnung [2.2.2]-Kryptand gibt an, dass zwischen den beiden N-Atomen drei Mal je zwei O-Atome vorhanden sind. Die Komplexe mit Metall-Ionen werden Kryptate genannt. Die besondere Bildungstendenz zeigt sich darin, dass Kryptanden sogar mit Alkalimetallen unter Bildung von Alkaliden reagieren können, zum Beispiel $[Na^+$-[2.2.2]-Kryptand$]Na^-$, in welchem das Anion ein Natrid-Ion Na^- ist.

Protein-Moleküle, die Poren eines bestimmten Durchmessers haben, dienen in Zellwänden als Kanäle, die nur von ganz bestimmten Ionen passiert werden können (S. 568).

Kronenether und Kryptanden, die an andere Atomgruppen gebunden sind, können vielfältig eingesetzt werden. Zum Beispiel eignen sich Kronenether, die an Polystyrol gebunden sind, wegen ihrer selektiven Bindung bestimmter Ionen als stationäre Phase zur chromatographischen Trennung von gelösten Ionen. Eine lichtabsorbierende Gruppe, die an ein Kryptand-Molekül gebunden ist, kann eine deutliche veränderte Lichtabsorption aufweisen, je nachdem ob sich ein Ion im Käfig befindet oder nicht. Da nur bestimmte, passende Ionen aufgenommen werden, kann man an der Farbe solch eines Kryptanden erkennen, ob entsprechende Ionen anwesend sind.

Zusätzlich zur Größe ist auch die Gestalt des Hohlraums, in den ein anderes Molekül eingelagert werden kann, von Bedeutung. Die wasserlöslichen Cyclodextrine bestehen zum Beispiel aus Molekülen mit einer konusförmigen Mole-

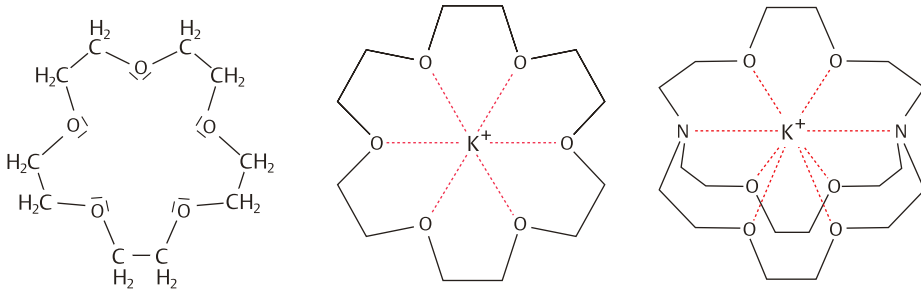


Abb. 33.5 Beispiele für einen Kronenether sowie für einen Kronenether- und einen Kryptanden-Komplex.

külform (Abb. 33.6; Molekularstruktur S. 563). Die Innenseite ist hydrophob und hat einen Durchmesser von 470 – 530 pm bei α-Cyclodextrin (120 bzw. 240 pm zusätzlich bei β- und γ-Cyclodextrin). In diesen Hohlraum kann ein „Gastmolekül" passender Größe und Gestalt eingelagert werden, das dort durch Dispersionskräfte mäßig stark festgehalten wird. Diese Eigenschaft wird vielfältig genutzt. Cyclodextrine in Textilien oder in Mundwasser fangen Geruchstoffe ein und wirken so desodorierend. Eingeschlossene Duftstoffe in Kosmetika werden allmählich über einen längeren Zeitraum abgegeben. Lebensmittelzusätze wie Vitamin A, die gegen Luft instabil sind, werden geschützt. Wasserunlösliche Wirkstoffe in Medikamenten werden dem Organismus verfügbar gemacht. Da Cyclodextrine aus chiralen Molekülen bestehen, wird von einem Enantiomerenpaar das eine stärker festgehalten als das andere; Cyclodextrine in der stationären Phase eignen sich deshalb zur chromatographischen Racemat-Trennung.

Von besonderer Bedeutung ist die molekulare Passgenauigkeit zwischen Molekülen, die über *mehrere* Wasserstoffbrücken miteinander assoziieren. Eines von zahlreichen Beispielen synthetischer Substanzen ist nebenstehend gezeigt. Vor allem in der Biochemie sind solche Wechselwirkungen von Bedeutung. Biochemische Rezeptoren sind molekulare Gruppen, an die ganz bestimmte Moleküle reversibel andocken können, worauf bestimmte Prozesse ausgelöst werden. Die Wirkung von Botenstoffen (Abschnitt 34.4) beruht darauf. Medikamente, deren Moleküle genau passend zu einem bestimmten Rezeptor eines Krankheitserregers aufgebaut sind, können den Rezeptor blockieren. Auf die zentrale Bedeutung der molekularen Passgenauigkeit in der Genetik und bei der Wirkung von Enzymen gehen wir in den Abschnitten 34.7 (Nucleinsäuren, S. 576) und 34.10 (Enzyme, S. 584) ein.

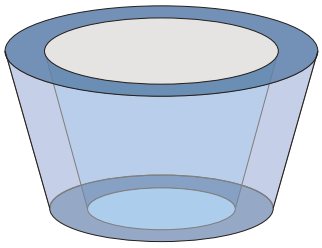
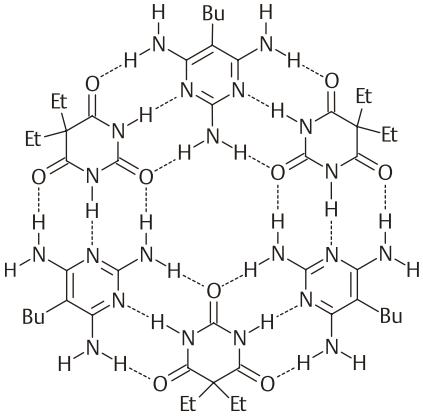


Abb. 33.6 Konusförmige Gestalt eines Cyclodextrin-Moleküls.



Übungsaufgaben

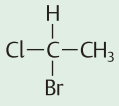
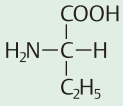
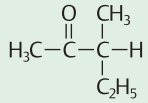
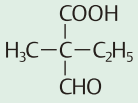
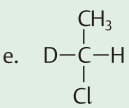
(Lösungen s. S. 661)

Stereochemie

33.1 Welche der folgenden Verbindungen sind chiral?

a. $H_3C{-}OH$
b. $H_3C{-}CH(NH_2){-}COOH$
c. $H_3C{-}CO{-}COOH$
d. $H_3C{-}CCl_2Br$
e. $H_3C{-}CH(Cl){-}COOH$
f. *trans*-1,2-Dichlorcyclobutan
g. *cis*-1,2-Dichlorcyclobutan

33.2 Geben Sie für folgende Verbindungen an, ob sie die *R*- oder *S*-Konfiguration haben (D = Deuterium).

a. 
b. 
c. 
d. 
e. 

33.3 Geben Sie die Konfiguration mit den *R*,*S*-Bezeichnungen an für:

a. D-Ribose (Formel S. 561)
b. D-Fructose (Formel S. 561)
c. Alanin (Formel Tab. 34.2, S. 574)

33.4 Geben Sie die Fischer-Projektionsformeln für folgende Verbindungen an:

a. (2*R*,3*R*)-2,3-Dihydroxybutanal
b. L-3-Chlorbutansäure
c. L-2-Aminobutandisäure
d. (3*R*,4*S*)-4-Hydroxy-3-methyl-2-pentanon

33.5 Wie viele Stereoisomere gibt es zu D-Ribose (Formel S. 561)?

33.6 Bei der Gewinnung von 2-Brompropansäure durch eine Esterspaltung (s. S. 546) wurden die Enantiomeren im Stoffmengenverhältnis $R : S = 92 : 8$ erhalten. Wie groß ist der e.e.-Wert?

33.7 Racemische Milchsäure soll in die Enantiomeren getrennt werden. Folgende Basen stehen zur Verfügung: Methylamin, Dimethylamin, 1-Amino-1-phenylethan und Methylphenylamin. Welche davon ist geeignet? Wie kann man vorgehen?

Polymere, supramolekulare Chemie

33.8 Welche Monomeren benötigt man zur Herstellung von:
a. Teflon
b. Polystyrol
c. Plexiglas
d. PVC
e. Kautschuk

33.9 Zeichnen Sie je einen Ausschnitt aus der Konstitutionsformel der in Aufgabe 33.8 genannten Verbindungen.

33.10 Geben Sie die Konstitutionsformeln der charakteristischen Gruppen für ein Polyamid, einen Polyester und ein Polyurethan an.

33.11 Welche Konsequenz ergibt sich, wenn man bei der Polykondensation von Terephthalsäure und 1,6-Hexandiol nicht genau ein Stoffmengenverhältnis von 1 : 1 einhält?

33.12 Sind isotaktisches und syndiotaktisches Polypropylen chiral?

33.13 Auf Seite 549 ist die Formel einer Zirconium-Verbindung angegeben, mit der man isotaktisches Polypropylen herstellen kann. Auch die Verbindung ohne die C_2H_4-Brücke zwischen den beiden Fünferringen wirkt katalytisch, das Produkt hat jedoch schlechtere Eigenschaften. Warum?

33.14 Na^+ lässt sich besser mit 15-Krone-5, K^+ besser mit 18-Krone-6 binden. Warum?

33.15 Warum ist *eine* Wasserstoffbrücke zwischen zwei Molekülen für eine molekulare Passgenauigkeit nicht ausreichend?

34 Naturstoffe und Biochemie

Zusammenfassung

Terpene sind Kohlenwasserstoffe und davon abgeleitete Alkohole, Ester, Aldehyde und Ketone, deren Molekülgerüst man sich aus mehreren Isopren-Molekülen aufgebaut denken kann. Sie kommen mit einer großen Vielfalt in der Natur vor. Ihre biochemische Synthese erfolgt aus *aktivierter Essigsäure* unter Mitwirkung von Coenzym A.

Zu den *Kohlenhydraten* gehören Zucker, Stärke und Cellulose. Die einfachsten Kohlenhydrate sind die *Monosaccharide* (einfache Zucker, z. B. D-Glucose); sie sind Hydroxyaldehyde (Aldosen) oder Hydroxyketone (Ketosen). Die Moleküle der *Disaccharide* bestehen aus zwei zusammengeknüpften Monosaccharid-Molekülen; Saccharose (Rohrzucker) besteht z. B. aus Einheiten von D-Glucose und D-Fructose. In *Polysacchariden* sind zahlreiche Monosaccharid-Einheiten verknüpft. Cyclodextrine gehören zu den *Oligosacchariden*.

In Lösungen von Monosacchariden stehen drei Isomere miteinander im Gleichgewicht, von denen zwei Ringstruktur haben und mit α und β unterschieden werden. In Di- und Polysacchariden kann die α- oder β-Form fixiert sein. Stärke und Cellulose sind Polysaccharide, die aus Glucose-Einheiten aufgebaut sind; sie unterscheiden sich in der Art von deren Verknüpfung. Bei der *alkoholischen Gärung* wird Glucose oder Fructose zu Ethanol und Kohlendioxid abgebaut. Bei der Photosynthese werden Kohlenhydrate durch Reduktion von Kohlendioxid aus der Luft aufgebaut.

Fette und *Öle* sind *Ester von Fettsäuren* mit Glycerin (Triglyceride). *Wachse* sind Fettsäureester mit höheren einwertigen Alkoholen. Fettsäuren sind unverzweigte, gesättigte oder ungesättigte Monocarbonsäuren mit einer geraden Anzahl von Kohlenstoff-Atomen (meist 12 bis 20 C-Atome). Öle enthalten einen höheren Anteil an ungesättigten Fettsäuren; durch katalytische Hydrierung können daraus Fette hergestellt werden. Bei der *Verseifung* werden Fette oder Öle mit wässrigen Lösungen von Basen behandelt, dabei entstehen Glycerin und Salze der Fettsäuren (Seifen). Fettsäure-Anionen haben ein hydrophiles und ein hydrophobes Ende. In Wasser gelöst, sammeln sie sich an der Oberfläche oder bilden Mizellen. *Biologische Membranen* bestehen aus *Phospholipiden*; das sind Glycerinester mit zwei Fettsäure-Resten und einem Phosphorsäure-Rest, der noch mit einem weiteren Alkohol verestert ist.

Hormone sind *Botenstoffe* (Signalstoffe), die Signale zwischen Zellen übermitteln. Viele von ihnen sind Peptide oder Steroide, aber auch einige kleine Moleküle wie C_2H_4 und NO wirken als Botenstoffe. *Steroide* sind Derivate des Cholesterols. Die Signale werden durch *Rezeptor-Proteine* wie den Sieben-Helix-Rezeptoren durch die Zellmembran in das Zellinnere weitergeleitet. *Vitamine* übernehmen wie die Hormone katalytische Funktionen im Organismus; sie müssen ständig mit der Nahrung aufgenommen werden. Viele Vitamine sind heterocyclische Verbindungen oder gehören zur Stoffklasse der Terpene. *Alkaloide* sind stickstoffhaltige, heterocyclische Basen, die starke physiologische Wirkungen verursachen können.

Natürliche Farbstoffe verdanken ihre Farben ausgedehnten π-Bindungssystemen, bei denen die Anregungsenergie eines Elektrons aus dem HOMO in das LUMO einem Lichtquant sichtbaren Lichts entspricht.

Proteine bestehen aus Makromolekülen, die durch Polykondensation aus 22 verschiedenen α-Aminosäuren aufgebaut werden. Alle α-Aminosäuren außer Glycin sind chiral. Die Verknüpfung der Aminosäuren erfolgt über *Peptid-Bindungen* (Carbonsäureamid-Gruppen). Die Aminosäure-Sequenz eines Proteins nennt man die *Primärstruktur*. Die räumliche Gestalt der Aminosäure-Kette ist ihre *Sekundärstruktur*; sie wird durch Wasserstoff-Brücken fixiert. Die Abfolge verschiedener Sekundärstrukturen ergibt die *Tertiärstruktur* und bei Aggregation von

Übersicht

34.1 **Terpene** · *559*
34.2 **Kohlenhydrate** · *560*
34.3 **Fette, Öle und Wachse** · *564*
34.4 **Botenstoffe, Hormone und Vitamine** · *566*
34.5 **Natürliche Farbstoffe** · *569*
34.6 **Proteine** · *572*
34.7 **Nucleinsäuren** · *576*
34.8 **Proteinsynthese** · *578*
34.9 **Gentechnik** · *580*
34.10 **Enzyme und Coenzyme** · *584*
34.11 **Schlussbemerkung: Biochemie und Chemie** · *587*

Übungsaufgaben · *588*

Schlüsselworte (s. Glossar)

Spurenelemente
Terpene
Sesquiterpene

Kohlenhydrate
Monosaccharide
Aldose
Furanose
Ketose
Pyranose

Oligosaccharide
Polysaccharide

Alkoholische Gärung
Photosynthese

Lipide
Fette, Öle
Fettsäuren
Triglyceride
Verseifung

Phospholipide
Tenside

Botenstoffe, Signalstoffe
Hormone
Steroide
Rezeptor
Vitamine
Alkaloide

Polyen-Farbstoff
Cyanin-Farbstoff
Porphyrin-Farbstoff
Häm-Gruppe

α-Aminosäure
Peptid-Bindung
Polypeptide
Protein
α-Helix
Faltblattstruktur (β-Schicht)
Protein-Primär-, -Sekundär-, -Tertiär-, -Quartär-Struktur
Edman-Abbau

Nucleinsäuren
Nucleoside, Nucleotide
Doppelhelix

Ribonucleinsäure (RNA)
Desoxyribonucleinsäure (DNA)
Codon, Anticodon

Matrizen-RNA (mRNA)
Transkription

Boten-RNA
Transfer-RNA (tRNA)
Ribosom
Chaperon

Gentechnik
Polymerase-Kettenreaktion

Enzyme
Aktives Zentrum
Prosthetische Gruppe
Aktivierte Essigsäure
Coenzym

Der Kupfer-Gehalt in landwirtschaftlich genutzten Böden zeigt den Zwiespalt zwischen Lebensnotwendigkeit und Toxizität. Pflanzen benötigen Cu^{2+}-Ionen zum Wachstum (Heidemoorkrankheit bei Kupfermangel). In unbelasteten Ackerböden beträgt der Cu-Gehalt 2 – 40 mg/kg. Kupfer-Verbindungen wie $CuSO_4$ dienen in der Landwirtschaft als unersetzliche Mittel zur Bekämpfung von Pilzkrankheiten. Das gilt auch für den „ökologischen Landbau“ (die Chemikalie Kupfersulfat, genannt „Kupfer“, wird als Naturprodukt bezeichnet). Die Cu^{2+}-Ionen reichern sich im Boden an. Im 20. Jahrhundert wurde Kupfersulfat in großem Umfang auf Bananenplantagen in Mittelamerika eingesetzt, was zu Cu-Bodengehalten bis 4 g/kg geführt hat. Diese Böden sind vergiftet und nicht mehr nutzbar.

mehreren Peptidketten resultiert eine *Quartärstruktur*. Die Aminosäure-Sequenz kann experimentell mit Hilfe des *Edman-Abbaus* bestimmt werden.

Nucleinsäuren sind Makromoleküle, die aus Nucleotiden aufgebaut sind. Ein Nucleotid-Molekül wird aus einem Molekül Phosphorsäure, einer Pentose und einer heterocyclischen Base gebildet. Die Pentose ist Ribose im Falle der Ribonucleinsäuren (RNA) und Desoxyribose im Falle der Desoxyribonucleinsäuren (DNA). Eine Base einer Nucleinsäure-Kette kann Wasserstoff-Brücken mit einer komplementären Base einer zweiten Nucleinsäure-Kette bilden. Diese Basen-Paarung ist verantwortlich für die Doppelhelix-Struktur von DNA und für die Fähigkeit der Nucleinsäuren, sich zu reproduzieren und die Synthese von Proteinen in den *Ribosomen* zu steuern. Jede α-Aminosäure wird durch ein *Codon* kodiert; das ist eine Sequenz von drei Basen in der Nucleinsäure. *Chaperone* sorgen für die richtige Faltung der Peptidkette. Die häufig vorkommenden Beschädigungen von DNA-Molekülen werden mit Reparaturenzymen repariert.

Die *Gentechnik* befasst sich mit Eingriffen in genetisches Material. Mit Hilfe der *Polymerase-Kettenreaktion* wird ein Nucleinsäure-Stück vervielfältigt und dann mit Hilfe eines Vektors in eine Wirtszelle eingeschleust. Oligodesoxyribonucleotide (bis 50 Nucleotide) werden synthetisch mit einer ausgefeilten Schutzgruppentechnik nach der Phosphoramidit-Methode hergestellt.

Enzyme sind sehr wirkungsvolle biochemische Katalysatoren. Eine Zelle enthält über tausend Enzyme, mit denen die chemischen Reaktionen in der Zelle ermöglicht werden. Enzyme sind Oberflächen-Katalysatoren, die in sechs Hauptklassen eingeteilt sind. Die Reaktionen der *Substrate* finden an aktiven Zentren auf der Oberfläche des Enzym-Moleküls statt. Die Reaktionen sind hochspezifisch. Viele Enzyme enthalten auch nichtproteinische Bestandteile (Kofaktoren). Wenn sie leicht abtrennbar sind, werden sie *Coenzyme* genannt. Wichtige Coenzyme sind das Coenzym A (CoASH), das Nicotinamid-adenindinucleotid (NAD) und Adenosindi- und -triphosphat (ADP, ATP). Die Umwandlung ATP → ADP ist exergonisch und spielt bei biochemischen Energieumsätzen eine bedeutende Rolle.

Die Biochemie befasst sich mit den Strukturen und den chemischen Reaktionen von Stoffen, die in lebenden Organismen vorkommen; daraus gewonnene Substanzen werden Naturstoffe genannt. Die Biochemie hat ab der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts einen eindrucksvollen Fortschritt erlebt und erfreut sich intensiver Forschungstätigkeit.

Der Hauptbestandteil aller Lebewesen ist Wasser, das etwa 60 bis 90 % der Masse aller Pflanzen und Tiere ausmacht. Anorganische Substanzen haben nur einen relativ geringen Anteil, der selten mehr als 4 % ausmacht und hauptsächlich in den Knochen enthalten ist. Der Rest besteht aus einer großen Anzahl organischer Verbindungen, von denen die meisten komplizierte Strukturen haben und viele nur in sehr kleinen Mengen vorkommen. Diese Sachverhalte stellen besondere Anforderungen an die Methoden zur Untersuchung von Naturstoffen und von biochemischen Vorgängen.

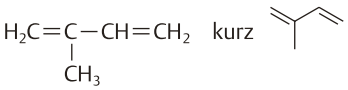
Die sechs häufigsten Elemente in lebendem Material sind Sauerstoff, Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Phosphor und Schwefel. Sie machen ca. 90 % der Masse des menschlichen Körpers aus. Zum Erhalt des Lebens, d. h. für den ordnungsgemäßen Ablauf aller biochemischen Reaktionen, sind jedoch zahlreiche andere Elemente in kleinen oder kleinsten Mengen vonnöten. Dazu zählen Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium und Chlor, sowie die lebenswichtigen Spurenelemente Silicium, Selen, Iod, Vanadium, Chrom, Molybdän, Mangan, Eisen, Cobalt, Nickel, Kupfer und Zink. Von weiteren Elementen (z. B. Lithium und Brom) wird eine lebenswichtige Funktion vermutet, und möglicherweise sind sogar die meisten natürlich vorkommenden Elemente essenziell, d. h. lebensnotwendig. Manche der genannten Elemente sind in Spurenmengen essenziell, in größeren Mengen jedoch ausgesprochen toxisch (z. B. Chrom, Cobalt, Nickel und Kupfer).

34.1 Terpene

Die Naturstoffklasse der Terpene wird hier beispielhaft für die Vielfalt biosynthetisch entstehender organischer Substanzen genannt. Sie umfasst bestimmte Kohlenwasserstoffe und sich von ihnen ableitende Alkohole, Ether, Aldehyde und Ketone, die vor allem in Blüten, Blättern, Nadeln und Früchten vorkommen. Sie können daraus durch Extraktion oder durch Wasserdampfdestillation (Mitschleppen der Dämpfe mit Hilfe von heißem Wasserdampf) gewonnen werden, weshalb sie gelegentlich „etherische“ (flüchtige) Öle genannt werden. Viele haben einen angenehmen Geruch und gehören zu den Duftstoffen der Pflanzen- und Tierwelt. Die biologische Funktion der Terpene ist nur lückenhaft bekannt. Pflanzen erzeugen sie, um Insekten zur Bestäubung anzulocken. Toxische Terpene dienen als Abwehrstoffe gegen Fraßfeinde. Insekten nutzen sie als Signalstoffe um Nahrungsquellen zu markieren, zur Warnung und als Sexualpheromone (Lockstoffe zur Paarung).

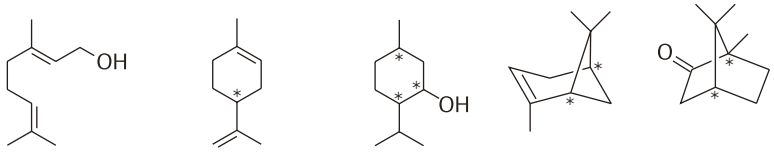
Terpen-Moleküle kann man sich aus mehreren **Isopren-Molekülen** aufgebaut denken. Die einfachsten Terpene bestehen aus zwei aneinandergeknüpften Isopren-Einheiten, d. h. es sind Dimere des Isoprens oder Derivate davon. Sesquiterpene ($C_{15}H_{24}$), Diterpene ($C_{20}H_{32}$), Triterpene ($C_{30}H_{48}$) und Tetraterpene ($C_{40}H_{64}$) bestehen aus entsprechend mehr Isopren-Bausteinen; hochmolekulares Polyisopren $(C_5H_8)_x$, aus dem der Naturkautschuk aufgebaut ist, besteht aus langen, kettenförmigen Molekülen. Neben diesen ungesättigten Kohlenwasserstoffen treten Hydrierungs- und Dehydrierungsprodukte sowie sauerstoffhaltige Derivate auf (Alkohole, Ether, Aldehyde, Ketone). Viele Terpene sind cyclisch, zum Teil auch aromatisch. Einige wichtigere Terpene sind die folgenden (* = asymmetrisch substituierte C-Atome):

Die Konzentration von Terpen-Kohlenwasserstoffen in der Waldluft im Sommer übersteigt die Kohlenwasserstoff-Konzentration in der Luft einer vielbefahrenen Straße.



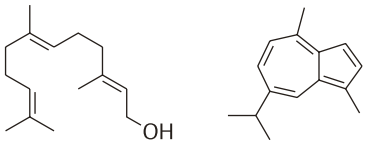
Isopren (C_5H_8, 2-Methyl-1,3-butadien)

Einfache Terpene



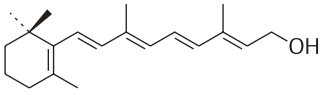
Geraniol (im Geranien- und Rosenöl) | Limonen (im Fichtennadel- und Terpentinöl) | Menthol (im Pfefferminzöl) | α-Pinen (Hauptbestandteil des Terpentinöls) | Campher (aus dem Holz des Campherbaumes)

Sesquiterpene



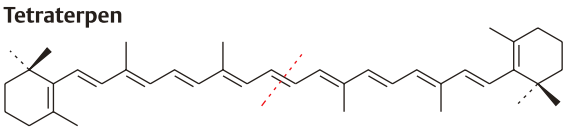
Farnesol | Guajazulen (blau) (im Geranienöl)

Diterpene

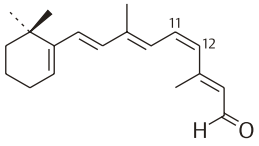


Vitamin A (Retinol) (in Lebertran, Eigelb und Milch)

Tetraterpen

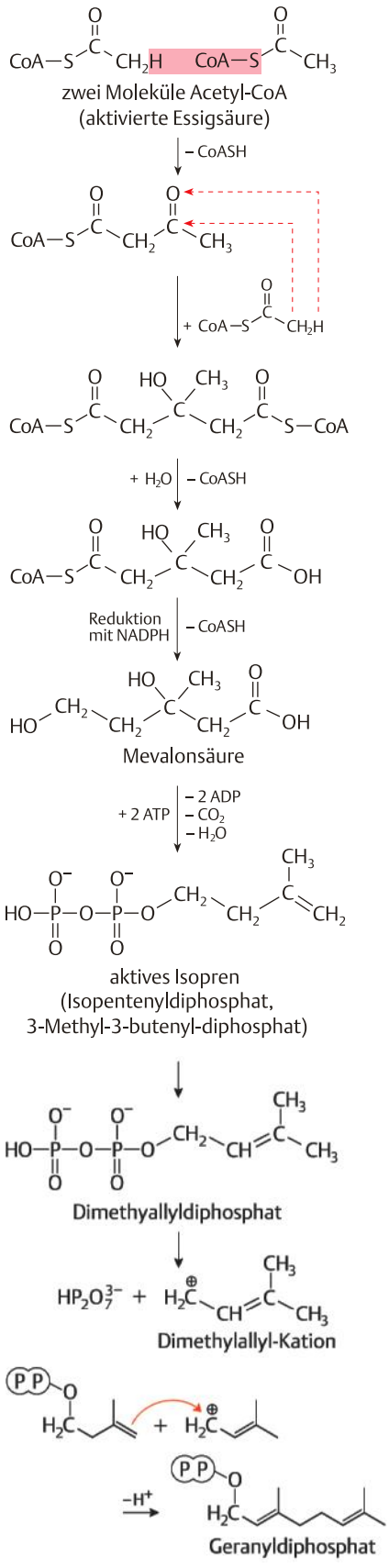


β-Carotin (β,β-Caroten, Provitamin A)



cis-Retinal (Vitamin A-Aldehyd)

Biosynthese von Isopren und Terpenen:



Viele Terpene sind chirale Verbindungen, wobei in der Natur oft nur eines der beiden Enantiomeren vorkommt. Einzelne Terpene werden biochemisch ineinander umgewandelt; zum Beispiel entsteht Guajazulen aus Farnesol und Vitamin A aus β-Carotin. β-Carotin ist als Polyen recht reaktionsfähig und empfindlich gegen Luftsauerstoff; es ist dunkelrot, kommt in Karotten vor und wird als Farbstoff für Lebensmittel benutzt.

cis-Retinal wird durch Spaltung von Carotin oder durch Dehydrierung von Vitamin A gebildet. Es ist in den Stäbchen der Netzhaut an das Protein Rhodopsin gebunden, und zwar über eine C=NH-Bindung anstelle der Aldehyd-Gruppe. Bei Lichteinfall wird die Doppelbindung zwischen C-11 und C-12 von der *cis*- in die *trans*-Konfiguration umgelagert, was eine Konformationsänderung im Rhodopsin und als Folge davon einen Nervenimpuls auslöst. Anschließend wird das Retinal wieder in die *cis*-Konfiguration zurückumgelagert.

Bei der **Biosynthese** werden die Terpene aus Essigsäure in der Form der „aktivierten Essigsäure" aufgebaut. Eine zentrale Rolle spielt hierbei das Coenzym A (abgekürzt CoA). Dessen Molekül hat einen komplizierten Aufbau und besitzt eine endständige SH-Gruppe (s. S. 586). Das H-Atom der SH-Gruppe kann durch eine Acetyl-Gruppe ersetzt werden (nebenstehend). Nachdem aus drei Acetyl-CoA-Einheiten eine C_6-Baugruppe zusammengefügt wurde, tritt Reduktion mit NADPH (vgl. S. 586) und Reaktion mit Adenosintriphosphat (ATP, S. 576, 587) ein, wobei der Isopentenoldiphosphorsäureester entsteht, der als „aktives Isopren" die Vorstufe zum weiteren Aufbau der Terpene ist (durch Abspaltung von Diphosphorsäure würde daraus Isopren entstehen). Ein Teil davon lagert sich in Dimethylallyldiphosphat um, welches leicht das Diphosphat abspaltet, unter Bildung des Dimethylallyl-Kations. Dieses löst dann eine schrittweise kationische Polymerisation des restlichen Isopentenyldiphosphats aus. Als erstes entsteht dabei Geranyldiphosphat, dann Farnesyldiphosphat und letztlich Polyisopren. Die Alkohole Geraniol und Farnesol sind die Hydrolyseprodukte der letztgenannten Diphosphate. Die ersten Schritte der Reaktionsfolge entsprechen der Claisen-Kondensation (s. S. 531).

34.2 Kohlenhydrate

Zucker, Stärke und **Cellulose** bilden eine Gruppe von Naturstoffen, die man Kohlenhydrate nennt. Der Name bringt zum Ausdruck, dass die meisten Verbindungen dieser Stoffklasse der Summenformel $C_x(H_2O)_y$ entsprechen. Kohlenhydrate enthalten jedoch kein Wasser, sondern sind Hydroxyaldehyde oder Hydroxyketone sowie davon abgeleitete Verbindungen. Sie sind die wesentlichen Substanzen, aus denen Pflanzen aufgebaut sind und sind Hauptbestandteil der Nahrung von Tieren.

Kohlenhydrate werden in drei Gruppen unterteilt:

- **Monosaccharide** oder einfache Zucker;
- **Oligosaccharide**, in denen zwei bis acht Monosaccharid-Moleküle zusammengeknüpft sind;
- **Polysaccharide**, die durch Polykondensation aus Monosacchariden entstehen. Ihre wichtigsten Vertreter sind Stärke, Glykogen und Cellulose.

Zucker sind Mono- oder Oligosaccharide. Sie werden meist mit Trivialnamen benannt, die durch die Endung *-ose* gekennzeichnet sind.

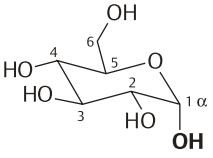
Monosaccharide können als Oxidationsprodukte von mehrwertigen Alkoholen aufgefasst werden. Sie sind aus einer Kette von drei bis sechs Kohlenstoff-Atomen aufgebaut und enthalten eine Aldehyd- oder eine Keto-Gruppe; dementsprechend unterscheidet man *Aldosen* und *Ketosen*. Alle anderen Kohlenstoff-Atome tragen eine Hydroxy-Gruppe. Je nach der Zahl der Kohlenstoff-Atome werden auch Triosen, Tetrosen usw. unterschieden, wobei noch das Präfix Aldo- bzw. Keto- vorangestellt werden kann (siehe Beispiele in der Randspalte auf der nächsten Seite).

In Aldohexosen sind vier asymmetrisch substituierte Kohlenstoff-Atome vorhanden. Demnach existieren $2^4 = 16$ Stereoisomere = 8 Enantiomerenpaare. Bei Ketohexosen sind es drei asymmetrisch substituierte Kohlenstoff-Atome und somit $2^3 = 8$ Stereoisomere = 4 Enantiomerenpaare. Die *R*/*S*-Nomenklatur zur Bezeichnung von Stereoisomeren wird bei Sacchariden wenig benutzt; vielmehr wird für jedes Diastereomere ein Trivialname verwendet und jedes der beiden Enantiomeren wird mit den Präfixen D- oder L- bezeichnet (vgl. Abschnitt 33.1, S. 541). Für die Zuordnung der Konfiguration D oder L ist das asymmetrisch substituierte Kohlenstoff-Atom maßgeblich, das am weitesten von der Carbonyl-Gruppe entfernt ist. Hat dieses C-Atom die gleiche Konfiguration wie das asymmetrisch substituierte C-Atom des D-Glycerinaldehyds (OH-Gruppe nach rechts in der Fischer-Projektionsformel), so erhält der Name des enantiomeren Zuckers das Präfix D. Steht die OH-Gruppe nach links in der Fischer-Projektionsformel, so ist das Präfix L. Siehe nebenstehende Beispiele.

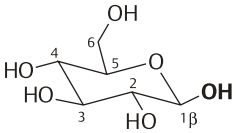
D-Glucose, D-Fructose, D-Galactose und D-Ribose sind die wichtigsten Monosaccharide. Ihre Enantiomeren (L-Glucose usw.) kommen in der Natur nicht vor.

Die angegebenen Formeln geben die Struktur der Monosaccharide insofern falsch wieder, als sie nur eine von drei Strukturen darstellen, die in Lösung miteinander im Gleichgewicht stehen. Durch Addition der OH-Gruppe am Atom C-5 an die Carbonyl-Gruppe kommt es zu einem Ringschluss. Dabei entsteht am Atom C-1 ein neues asymmetrisch substituiertes Kohlenstoff-Atom, d. h. der Ringschluss führt zu zwei weiteren Diastereomeren, die mit α und β unterschieden werden. Diastereomere dieser Art werden *Anomere* genannt. Das Atom C-1 in der cyclischen Form ist mit einem Ether- und einem Alkohol-Sauerstoff-Atom verknüpft; es liegt also ein Halbacetal vor.

Konformationsformel mit nicht-planarem Sechsring in Sesselform:

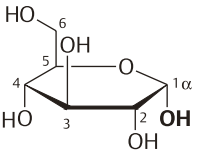


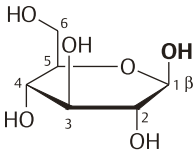
α-D-Glucose



β-D-Glucose

Vereinfachte Schreibweise nach Haworth mit planar gezeichnetem Sechsring:

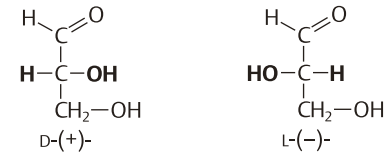




Hydroxy-Gruppen auf der unteren Ringseite der Haworth-Formeln entsprechen in den Fischer-Projektionsformeln nach rechts weisenden Hydroxy-Gruppen.

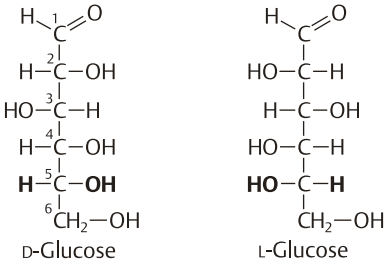
In kristalliner Glucose liegt entweder nur α-D-Glucose oder β-D-Glucose vor; beim Auflösen in Wasser stellt sich über die Zwischenstufe der offenkettigen Form (Aldehyd-Form) ein Gleichgewicht zwischen allen dreien ein, wobei der Anteil der Aldehyd-Form nur gering ist.

Eine analoge Ringschlussreaktion und Gleichgewichtseinstellung in Lösung wird auch bei den übrigen Monosacchariden beobachtet. Bei den Ketosen kann der Ringschluss zu einem Sechs- oder Fünfring führen:



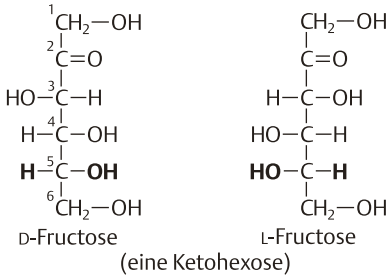
D-(+)- Glycerinaldehyd L-(−)-

(2,3-Dihydroxypropanal, eine Triose)



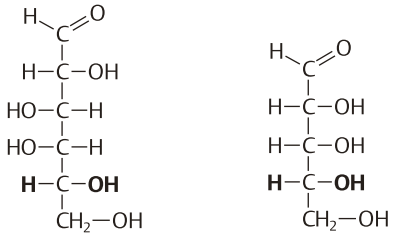
D-Glucose L-Glucose

(eine Aldohexose)

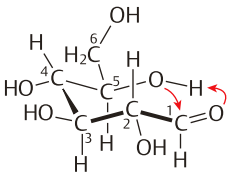


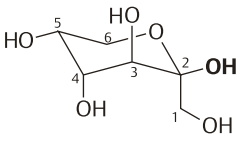
D-Fructose L-Fructose

(eine Ketohexose)

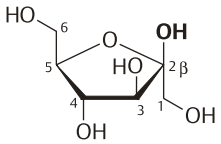


D-Galactose (eine Aldohexose) D-Ribose (eine Aldopentose)

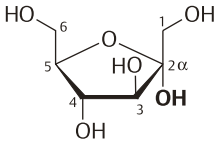




β-D-Fructopyranose



β-D-Fructofuranose

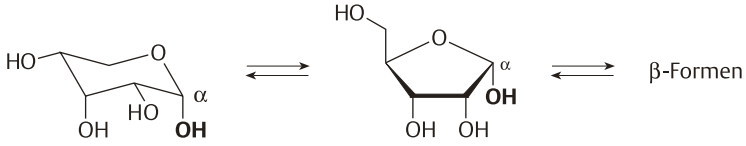


α-D-Fructofuranose

Tetrahydro*pyran*

Tetrahydro*furan*

Zur Unterscheidung wird das Wort *-pyran-* bzw. *-furan-* vor die Endung *-ose* eingefügt. Bei manchen Zuckern stellt sich in Lösung ein Gleichgewicht zwischen Pyranose- und Furanose-Form ein, zum Beispiel bei der Ribose:

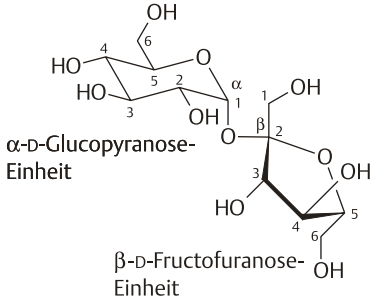


α-D-Ribopyranose α-D-Ribofuranose

Gesellschaft Deutscher Chemiker

Emil Fischer
* 1852 Euskirchen
† 1919 Berlin

Die einfachsten Oligosaccharide sind die **Disaccharide**, die aus zwei Monosaccharid-Einheiten bestehen. Der Zusammenschluss erfolgt unter Austritt von einem Molekül Wasser und Bildung einer Ether-Gruppe. Hierbei wird aus einer Alkohol-Gruppe eine Ether-Gruppe und aus einer Halbacetal-Gruppe ein Acetal. Abgesehen davon, dass nicht nur gleiche, sondern auch verschiedene Monosaccharide miteinander verknüpft werden können, sind weitere Variationen möglich: es können sich verschiedene der Hydroxy-Gruppen an der Verknüpfungsreaktion beteiligen und von den Ringstrukturen kann die α- oder die β-Form reagieren. Ist bei einer Aldose das O-Atom des Atoms C-1 oder bei einer Ketose dasjenige von C-2 an der Verknüpfung beteiligt, so ist die Ringstruktur auch in Lösung fixiert; die für Carbonyl-Gruppen typischen Reaktionen sind mit den Lösungen dieser Disaccharide dann nicht mehr durchführbar. Zu den wichtigsten Disacchariden gehören die Saccharose, die α-Maltose und die β-Lactose:

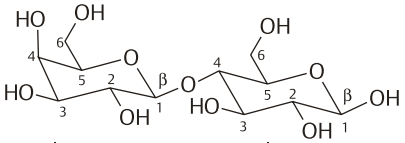


α-D-Glucopyranose-Einheit

β-D-Fructofuranose-Einheit

kein Gleichgewicht zwischen α- und β-Form

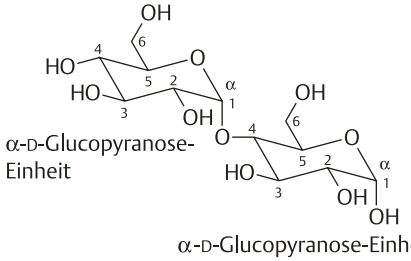
Saccharose (Rohrzucker) = α-D-Glucopyranosyl-β-D-fructofuranosid



β-D-Galactopyranose-Einheit β-D-Glucopyranose-Einheit

im Gleichgewicht mit α-Lactose

β-Lactose (Milchzucker) = 4-*O*-(β-D-Galactopyranosyl)-β-D-glucopyranose



α-D-Glucopyranose-Einheit

α-D-Glucopyranose-Einheit

β-Maltose: am rechten Ring sind am Atom C-1 H-Atom und OH-Gruppe vertauscht; beide Formen stehen in Lösung miteinander im Gleichgewicht

α-Maltose (Malzzucker) = 4-*O*-(α-Glucopyranosyl)-D-glucopyranose

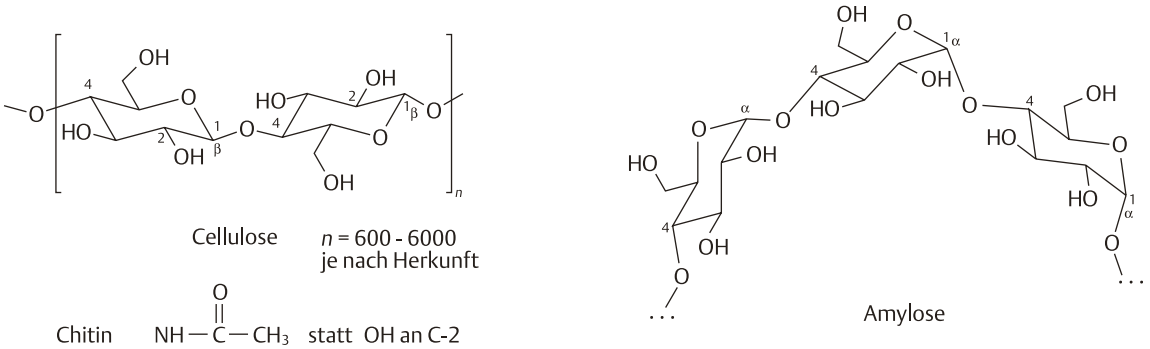


Abb. 34.1 Ausschnitte aus den Molekülketten von Cellulose und Amylose.

Alle wichtigen **Polysaccharide** sind aus D-Glucose-Molekülen aufgebaut und haben die allgemeine Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_x$. In der Cellulose liegen alle Glucose-Einheiten in der β-Form vor; weil Atom C-1 des einen und Atom C-4 der nächsten Glucose-Einheit beteiligt sind, spricht man von einer *β(1,4)-glucosidischen* Verknüpfung (Abb. 34.1). Weil die verbrückenden O-Atome abwechselnd oben und unten angeordnet sind, resultiert eine gestreckte Molekülgestalt. Wasserstoff-Brücken zwischen OH-Gruppen und O-Atomen benachbarter Moleküle tragen zur Zugfestigkeit bei und bewirken die Unlöslichkeit in Wasser. Chitin, aus dem die Außenskelette von Insekten und die Zellwände von Pilzen bestehen, hat den gleichen Aufbau wie Cellulose, jedoch mit einer —NH—CO—CH_3-Gruppe (Acetylamino-Gruppe) anstelle der OH-Gruppe an Atom C-2 jeder Glucose-Einheit.

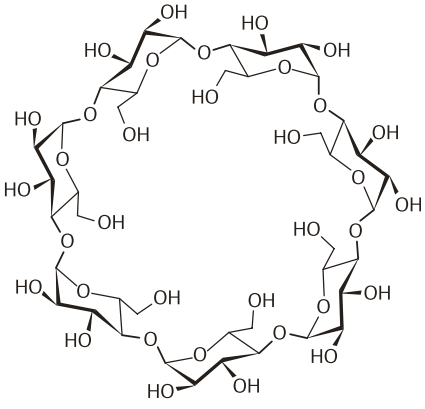
In der Stärke sind zwei Sorten von Polymeren enthalten, die Amylose und das Amylopektin, wobei Letzteres den größeren Anteil hat (ca. 80%). Amylose besteht aus kettenförmigen Molekülen wie Cellulose, jedoch mit Glucose-Einheiten in der α-Form, die *α(1,4)-glucosidisch* verknüpft sind (Abb. 34.1). Im Amylose-Molekül befinden sich die verbrückenden O-Atome immer auf der gleichen Seite der Glucose-Bausteine; dadurch ist die Kette nicht mehr gestreckt, sondern windet sich spiralförmig auf.

Amylopektin ist wie Amylose aufgebaut, jedoch mit zusätzlichen Verknüpfungen über die Atome C-6 [*α(1,6)-glucosidische* Verknüpfung], so dass die Ketten büschelartig verzweigt sind. Glykogen, das Speicherkohlenhydrat im tierischen Organismus, hat einen ähnlichen Aufbau, ist aber stärker verzweigt.

Stärke ist ein wichtiger Bestandteil der Nahrung. Cellulose kann dagegen vom Menschen nicht verdaut werden, ein Unterschied, der nur auf der unterschiedlichen Verknüpfung der Glucose-Einheiten beruht, für deren Hydrolyse Säuger keine Enzyme besitzen. Cellulose ist ein wichtiger Rohstoff, der als Zellstoff im Handel ist. Er wird aus Holz oder Stroh durch Behandlung mit einer Calciumhydrogensulfit-Lösung [$Ca(HSO_3)_2$] gewonnen. Hierbei geht ein Großteil der übrigen Bestandteile des Holzes (Lignin, Harze) in Form von Sulfonsäuren in Lösung. Papier wird durch Formen und Trocknen eines Breis aus Zellstoff und Wasser hergestellt. Ohne weitere Zusätze ist das Papier porös (Filtrierpapier); Schreib- und Druckpapier enthält noch Bindemittel und Füllstoffe (Kaolin, bei Hochglanzpapier Bariumsulfat).

Cyclodextrine sind Oligosaccharide, die durch enzymatischen Abbau aus Stärke erhalten werden. Ihre Moleküle bestehen aus sechs (α-Cyclodextrin), sieben (β-Cyclodextrin) oder acht (γ-Cyclodextrin) α(1,4)-verknüpften Glucose-Einheiten, die zu einem konusförmigen Ring geschlossen sind (Abb. 33.6, S. 555). Die Innenseite ist hydrophob; durch die OH-Gruppen auf der Außenseite sind sie wasserlöslich.

Norman Haworth
* 1883 Chorley/England
† 1950 Barnt Green bei Birmingham



β-Cyclodextrin

$$(C_6H_{10}O_5)_n + n\,H_2O \xrightarrow{(H^+)} n\,C_6H_{12}O_6$$
Cellulose → Glucose

$$2\,(C_6H_{10}O_5)_n + n\,H_2O \xrightarrow{(\text{Amylase})} n\,C_{12}H_{22}O_{11}$$
Stärke → Maltose

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \xrightarrow{(\text{Maltase})} C_6H_{12}O_6$$
Maltose → Glucose

Alkoholische Gärung

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2\,C_2H_5OH + 2\,CO_2$$

Photosynthese

$$n\,CO_2 + n\,H_2O \xrightarrow[(\text{Chlorophyll})]{h\nu} (CH_2O)_n + n\,O_2$$

Ein wirtschaftlich wichtiger Prozess ist die durch Mikroorganismen bewirkte **alkoholische Gärung** von Zuckern. Der eigentliche Gärprozess geht von Glucose oder Fructose aus, jedoch können auch Oligo- und Polysaccharide eingesetzt werden, wenn sie zuvor zu Glucose abgebaut werden. Dieser Abbau wird durch starke Säuren (Salz- oder Schwefelsäure) oder durch Enzyme (biochemische Katalysatoren), zum Beispiel durch *Amylasen* katalysiert.

Während der Abbau von Cellulose mit Säuren („Holzverzuckerung") wirtschaftlich von geringerer Bedeutung ist, wird der biochemische Abbau von Stärke und Rohrzucker mit Hilfe von Enzymen in großem Umfang durchgeführt. Stärke aus Kartoffeln oder Getreide wird durch Amylasen zunächst zu Maltose abgebaut. Hefe enthält in dem Enzymsystem „Zymase" neben Amylasen auch das Enzym *Maltase*, welches die Hydrolyse von Maltose katalysiert.

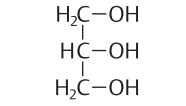
In ähnlicher Weise entsteht aus Rohrzucker mit geeigneten Enzymen *(Saccharase)* Glucose und Fructose. Die Zymase aus der Hefe enthält eine Reihe von Enzymen, die in zahlreichen Einzelschritten den Abbau der Hexosen zu Ethanol und Kohlendioxid katalysieren.

Der natürliche Aufbau von Kohlenhydraten aus Wasser und Kohlendioxid aus der Luft wird von grünen Pflanzen bei der **Photosynthese** vollzogen. Auch dieser Vorgang verläuft über zahlreiche Zwischenstufen. Er erfordert Lichtenergie und setzt Sauerstoff frei, der aus dem Wasser (nicht dem CO_2) stammt.

34.3 Fette, Öle und Wachse

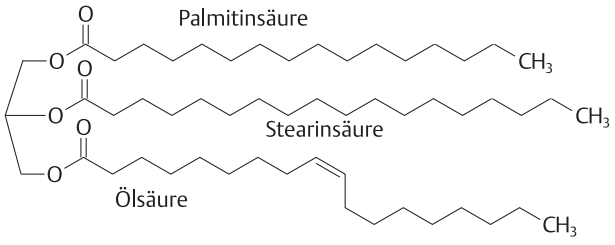
Fette, Öle und Wachse gehören zur Naturstoffklasse der **Lipide**. Lipide sind Stoffe, die aus biologischem Material mit unpolaren oder schwach polaren Lösungsmitteln wie Kohlenwasserstoffen, Chloroform oder Diethylether herausgelöst werden können. Da diese Klassifizierung auf der Löslichkeit und nicht auf der Molekularstruktur beruht, zählen vielerlei Verbindungen zu den Lipiden; zum Beispiel gehören auch einige Vitamine, Hormone und bestimmte Komponenten der Zellwände dazu.

Fette, Öle und Wachse sind **Ester der Fettsäuren**. Fettsäuren sind unverzweigte Monocarbonsäuren (Tab. 34.1). Einige davon sind gesättigt, andere enthalten eine oder mehrere C=C-Doppelbindungen. In fast allen natürlichen Fettsäuren ist eine gerade Anzahl von Kohlenstoff-Atomen vorhanden, da sie biosynthetisch aus Essigsäure (d. h. einem C_2-Baustein) entstehen. Wachse sind Ester mit höheren, primären, einwertigen Alkoholen; zum Beispiel ist der Palmitinsäuremyricylester $H_3C{-}(CH_2)_{14}{-}CO{-}O{-}(CH_2)_{29}{-}CH_3$ ein Hauptbestandteil des Bienenwachses. Fette und Öle sind Ester mit dem dreiwertigen Alkohol Glycerin (Glycerol, 1,2,3-Propantriol). Jede der drei Hydroxy-Gruppen ist mit je einem Molekül einer Fettsäure verestert; diese Ester werden auch Triglyceride genannt.

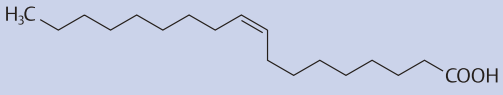
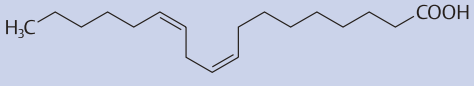
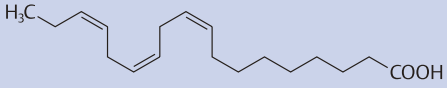
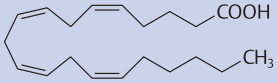


Glycerin
(1,2,3-Propantriol)

Natürliche Fette und Öle sind Gemische verschiedener Triglyceride. Auch im einzelnen Triglycerid-Molekül können verschiedene Carbonsäuren gebunden sein, z. B.:



Tab. 34.1 Einige verbreitete Fettsäuren.

Gesättigte Fettsäuren		
Trivialname (systematischer Name)	**Formel**	**Vorkommen**
Laurinsäure (Dodecansäure)	$H_3C{-}(CH_2)_{10}{-}COOH$	Lorbeeröl, Palmöl, tierische Fette
Myristinsäure (Tetradecansäure)	$H_3C{-}(CH_2)_{12}{-}COOH$	Kokosöl, Palmöl, tierische Fette
Palmitinsäure (Hexadecansäure)	$H_3C{-}(CH_2)_{14}{-}COOH$	Palmöl, Baumwollsamenöl, tierische und pflanzliche Fette, Bienenwachs
Stearinsäure (Octadecansäure)	$H_3C{-}(CH_2)_{16}{-}COOH$	tierische und pflanzliche Fette
Ungesättigte Fettsäuren		
Trivialname (systematischer Name)	**Formel**	**Vorkommen**
Ölsäure (9(*Z*)-Octadecensäure)		Maisöl, Baumwollsamenöl, Olivenöl, Fischtran
Linolsäure (9(*Z*),12(*Z*)-Octadecadiensäure)		Maisöl, Baumwollsamenöl, Leinöl
Linolensäure (9(*Z*),12(*Z*),15(*Z*)-Octadecatriensäure)		Leinöl
Arachidonsäure (5(*Z*),8(*Z*),11(*Z*),14(*Z*)-Eicosatetraensäure)		Sardinenöl, Maisöl, tierische Fette

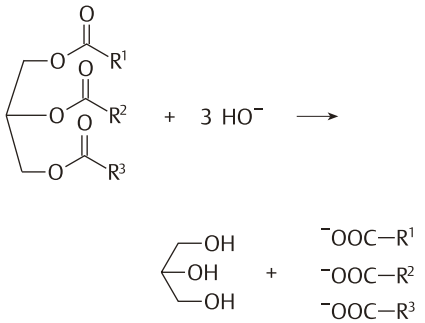
Fette sind Triglyceride, die bei Raumtemperatur fest sind. Je höher der Anteil an ungesättigten Fettsäuren, desto niedriger liegt der Schmelzpunkt. Pflanzenöle wie Maisöl oder Kokosöl können durch katalytische Hydrierung in Fette (Margarine) überführt werden (*Fetthärtung*). Dabei wird Wasserstoff nicht an alle Doppelbindungen addiert; der Prozess wird nur soweit geführt, bis ein Fett gewünschter Konsistenz entstanden ist.

Bei mehrfach ungesättigten Fettsäuren wird durch Luftsauerstoff eine Polymerisation ausgelöst, bei der feste Harze entstehen. Entsprechende Öle, vor allem Leinöl, dienen als „trocknende Öle" zur Herstellung von Ölfarben.

Die Ester-Gruppen werden unter der katalytischen Wirkung von Säuren oder Basen leicht hydrolytisch gespalten. Bei der Spaltung mit Hilfe von wässriger Schwefelsäure werden Fettsäuren und Glycerin erhalten. Von größerer Bedeutung ist die Spaltung mit wässrigen Lösungen von Basen, die *Verseifung*. Als Base dient insbesondere Natriumcarbonat, so dass neben Glycerin die Natrium-Salze der Fettsäuren erhalten werden. Diese sind wasserlöslich und werden durch Zusatz von Kochsalz „ausgesalzen", d. h. ausgefällt (gleichioniger Zusatz bedingt Überschreitung des Löslichkeitsprodukts). Die Natrium-Salze der Fettsäuren sind harte Seifen (Kernseife), während die Kalium-Salze „Schmierseifen" genannt werden. Die Calcium-Salze der Fettsäuren sind in Wasser schwerlöslich und fallen aus, wenn das Wasser Ca^{2+}-Ionen enthält; in „hartem" Wasser ist Seife deshalb nicht wirksam.

Fettsäure-Anionen sind an ihrem Carboxylat-Ende hydrophil und werden an diesem Ende von protischen (H-Brücken bildenden) Lösungsmitteln solvatisiert; dagegen ist der Alkyl-Rest lipophil und hydrophob. Auf dieser zwiespäl-

Alkalische Hydrolyse (**„Verseifung"**) eines Triglycerids:



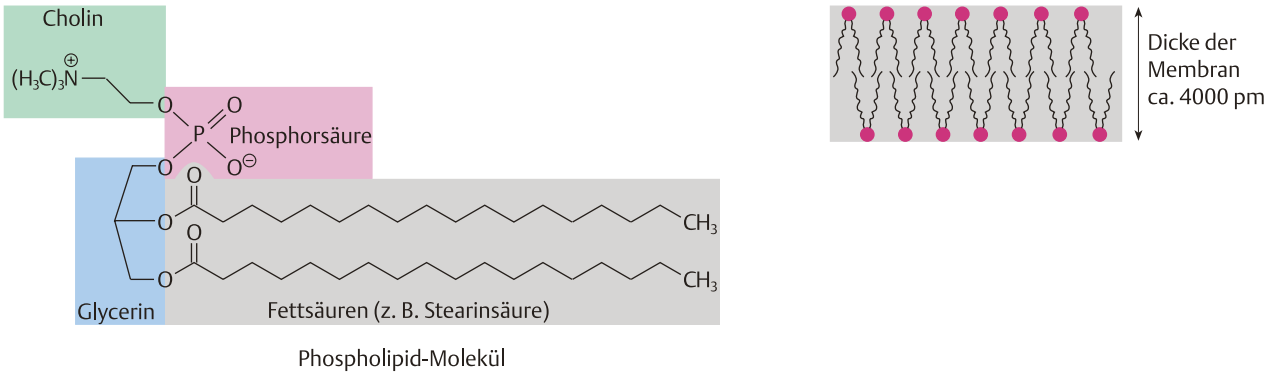


Abb. 34.2 Aufbauprinzip einer biologischen Zellmembran aus Phospholipid-Molekülen. Die Moleküle können auseinandergedrückt werden und erlauben so den Durchgang anderer Moleküle quer durch die Membran.

tigen (amphiphilen) Natur beruht die Wirkung von Seifen. In Wasser gebracht, ordnen sich die Fettsäure-Anionen an der Oberfläche an, so dass die Carboxylat-Gruppen in das Wasser tauchen, während die Alkyl-Reste aus der Oberfläche herausragen (Abb. 14.10, S. 225). Damit wird die Oberflächenspannung des Wassers stark verringert. Die lipophilen Alkyl-Reste sind in unpolaren Flüssigkeiten (z. B. Ölen) löslich und vermitteln so eine Verbindung zwischen diesen und der Wasser-Oberfläche. Ist die Seifenkonzentration höher und die Oberfläche voll mit Carboxylat-Ionen belegt, so bilden sich Mizellen (Abschnitt 14.14, S. 225).

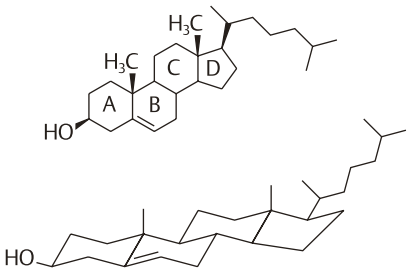
Ähnliche *grenzflächenaktive Eigenschaften* wie Fettsäure-Anionen haben alle Stoffe, deren Moleküle über einen längeren, hydrophoben Alkyl-Rest und über eine hydrophile Endgruppe verfügen. Solche Stoffe werden allgemein Tenside genannt. Synthetische Tenside sind Bestandteile in Detergentien (Waschmitteln). Ihre hydrophilen Endgruppen sind oft Sulfonsäure-Gruppen oder es sind Polyether mit endständiger OH-Gruppe, zum Beispiel $H_3C{-}(CH_2)_{17}{-}SO_3^-$ oder $H_3C{-}(CH_2)_{13}{-}(O{-}CH_2{-}CH_2)_7{-}OH$.

Biologische Zellmembranen und Vesikeln sind nach dem gleichen Prinzip wie Mizellen aufgebaut, bestehen jedoch aus einer Doppelschicht, die im Inneren hydrophob und nach außen hydrophil ist (Abb. 34.2). Zellmembranen bestehen aus **Phospholipiden**; das sind Glycerintriester, die jedoch nur zwei Fettsäure-Reste enthalten, während die dritte Hydroxy-Gruppe des Glycerins mit Phosphorsäure verestert ist, die ihrerseits noch mit Cholin oder einer anderen, ähnlich gebauten Verbindung weiter verestert ist. Der Phosphorsäure-Cholin-Teil des Moleküls ist ein Zwitterion und hydrophil. In die Membranen sind weitere Moleküle, insbesondere Cholesterol (vgl. nächsten Abschnitt) und Proteine eingelagert.

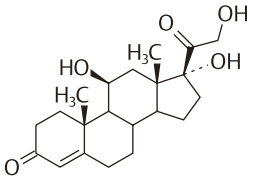
34.4 Botenstoffe, Hormone und Vitamine

Der planmäßige Ablauf des Stoffwechsels in einem Lebewesen erfordert nicht nur den ständigen Transport von Stoffen, aus denen neues biochemisches Material synthetisiert oder Energie gewonnen wird, sondern auch von Informationen. Der Nachrichtenfluss erfolgt über zwei Wege: über das Nervensystem und über chemische Botenstoffe (Signalstoffe, Messenger). Botenstoffe übermitteln Signale innerhalb von Zellen, zwischen den Zellen und auch zwischen verschiedenen Lebewesen. Zu den Letzteren zählen die Duft- und Lockstoffe, die von Lebewesen an die Umwelt abgegeben werden, um andere Individuen in ihre Nähe zu locken, sowie Abwehrstoffe, die andere Individuen fernhalten sollen; viele Duftstoffe gehören zur Naturstoffklasse der Terpene, viele Abwehrstoffe sind *Alkaloide*.

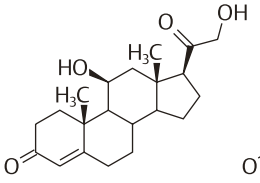
Botenstoffe, die Signale zwischen Zellen übermitteln, sind **Hormone**. Sie werden von bestimmten Drüsen im Organismus an den Kreislauf abgegeben, und sie wirken an anderen Stellen, wo sie sich an passgenau aufgebaute Rezeptoren anlagern, weitere Botenstoffe, die „second messenger", induzieren und bestimmte Reaktionen auslösen. Viele Hormone gehören einer von zwei Stoffklassen an: den Peptiden und den Steroiden. Peptide gehören zur Klasse der Proteine (Abschnitt 34.6, S. 572). Wichtige Peptidhormone sind das Insulin der Bauchspeicheldrüse und das Wachstumshormon der Hypophyse. *Steroide* sind Derivate des Cholesterols; für sie ist das Molekülgerüst aus drei Sechsringen und einem Fünfring charakteristisch. Steroid-Hormone unterscheiden sich durch Variation der Substituenten (Hydroxy- und Oxo-Gruppen), der Alkyl-Kette und in der Anzahl der C=C-Doppelbindungen, zum Beispiel:



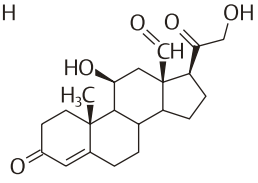
3β-Cholesterol (Cholesterin)
Die vier Ringe werden mit A, B, C und D gekennzeichnet



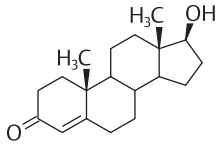
Cortisol (Hydrocortison)



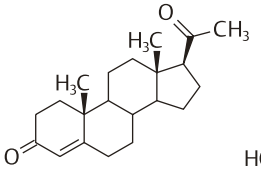
Corticosteron



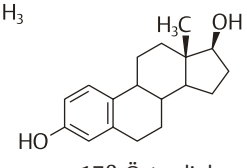
Aldosteron



Testosteron



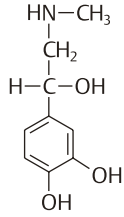
Progesteron



17β-Östradiol
(Estradiol, Östrogen)

Die ersten drei Formeln stellen Nebennierenrinden-Hormone dar; Cortisol und Corticosteron regulieren in der Leber den Abbau von Glykogen zu Glucose, Aldosteron steuert die Menge der Natrium-Ionen, welche die Niere ausscheidet. Testosteron ist das wichtigste männliche Sexualhormon, Progesteron und Östradiol sind die wichtigsten weiblichen Sexualhormone; ihre Funktionen wurden von A. Butenandt aufgeklärt.

Zu den Nicht-Steroid-Hormonen gehört das Adrenalin, das in kritischen Situationen (Stress) ausgeschüttet wird. Es bewirkt durch Glykogen-Abbau eine schnelle Bereitstellung von Glucose im Blut und löst die Kämpfe-oder-flieh-Reaktion aus. Adrenalin dient auch in den Nervenzellen als Neurotransmitter. Neurotransmitter sind Substanzen, die an den Verbindungsstellen (Synapsen) zwischen Nervenzellen und anderen Zellen freigesetzt werden, wenn ein Nervensignal eintrifft.



(*R*)-Adrenalin (Epinephrin)

Auch sehr kleine Moleküle, für die man eine physiologische Wirkung kaum vermuten würde, wirken als Botenstoffe. Schon länger bekannt ist die Wirkung von Ethylen (Ethen, C_2H_4) als Reifehormon bei Pflanzen. Erstaunlich ist die Bedeutung des an sich toxisch wirkenden Stickstoffmonoxids im tierischen Organismus. NO wird in verschiedenen Körperzellen durch enzymkatalysierte Oxidation mit Sauerstoff aus einem Stickstoff-Atom der Seitenkette der Aminosäure Arginin freigesetzt. Es kann Zellmembranen durch Diffusion passieren. Als reaktives Radikal hat es in physiologischen Lösungen im Allgemeinen nur eine kurze Lebenszeit und wirkt somit vorzugsweise kurzzeitig dort, wo es entstanden ist. NO ist an der normalen Funktion von Gehirn, Lunge, Magen, Leber und anderen Geweben beteiligt. Charakteristisch für einen Botenstoff ist die Wirkungsweise bei der Blutdruckkontrolle: NO bindet reversibel über das

allosterisch = mit mehreren räumlichen Anordnungen

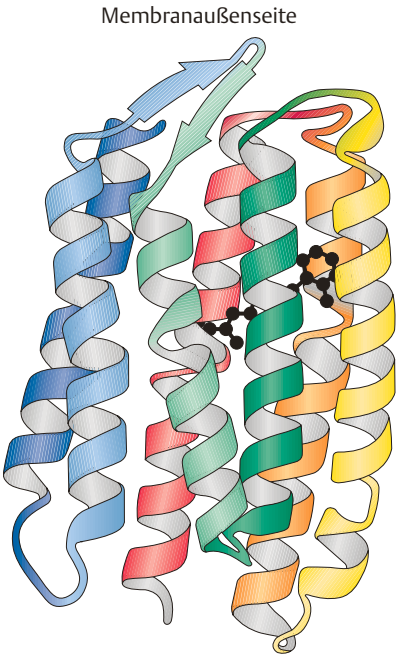
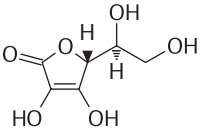
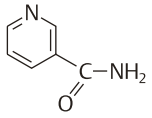
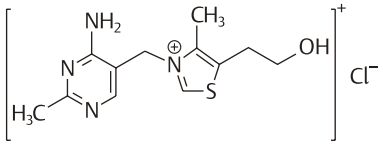


Abb. 34.3 Die Struktur von Rhodopsin, dem 7TM-Rezeptor in der Netzhaut. Die Spiralen sind Protein-α-Helices. Schwarz: gebundenes Retinal-Molekül.

Einige **Vitamine**:


L-Ascorbinsäure (Vitamin C)


Nicotinsäureamid


Thiamin-chlorid (Vitamin B_1)

Schwefel-Atom einer Cystein-Gruppe als S-Nitroso-Gruppe (—S—N=O) an Hämoglobin (vgl. S. 587), das dadurch je nach Sauerstoff-Partialdruck im Blut allosterisch verändert wird. Die Schaltung zwischen den beiden Zuständen, mit NO oder NO-frei, gibt den Gefäßmuskeln ein Signal zur Regulation des Blutdrucks. Im Nervensystem spielt NO eine Rolle als Neurotransmitter. Seine cytotoxische Wirkung kommt bei der körpereigenen Abwehr gegen Tumorzellen, Mikroorganismen und Viren zum Tragen.

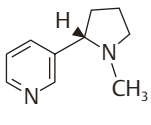
Zur Weiterleitung eines Hormonsignals in das Zellinnere dienen in vielen Fällen spezielle Proteine, die in die Zellmembran eingebaut sind. Eine wichtige Klasse dieser Proteine sind die *Sieben-Helix-Rezeptoren* (7TM-Rezeptoren; Abb. 34.3; TM steht für transmembran). Ihre Moleküle bestehen aus sieben parallel nebeneinanderliegenden Spiralen (α-Helices, s. S. 573 und Abb. 34.7) sowie einem gebundenen Molekül, das als Signalempfänger für ein bestimmtes Hormon dient. Wenn dort ein Hormon-Molekül andockt, so wird eine Konformationsänderung im 7TM-Molekül ausgelöst, die sich auf der Innenseite der Zelle bemerkbar macht. Dort werden sogenannte G-Proteine aktiviert, die das Signal in der Zelle weiterreichen. Signalempfänger an 7TM-Rezeptoren, die Geruch- und Geschmacksstoffe anlagern, dienen dem Geruch- und Geschmackssinn. Rhodopsin ist der lichtempfindliche 7TM-Rezeptor in der Netzhaut mit dem Signalempfänger *cis*-Retinal (s. S. 560). Mehrere tausend Sorten von 7TM-Rezeptoren sind bekannt.

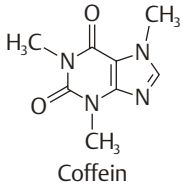
Eine weitere Art der Signalübermittlung durch Zellwände erfolgt durch *Ionenkanäle*. Sie bestehen aus Proteinen, die eine Pore umschließen, die sich auf ein Signal kurzzeitig öffnet und spezifisch Na^+-, K^+-, Ca^{2+}-, Cl^-- oder Schwermetall-Ionen hindurchlässt.

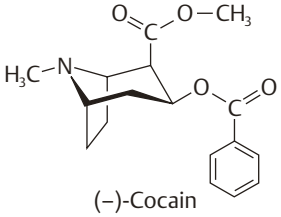
Vitamine haben insofern Ähnlichkeit mit Hormonen, als sie ebenfalls in geringen Mengen lebenswichtige Funktionen im Organismus übernehmen. Sie sind jedoch keine Botenstoffe, die zu bestimmten Zeiten bestimmte Reaktionen auslösen, sondern müssen vom Menschen mit der Nahrung regelmäßig aufgenommen werden. Ihr Fehlen führt zu „Avitaminosen", d. h. Mangelkrankheiten. Die A- und K-Vitamine gehören zur Stoffklasse der Terpene (Abschnitt 34.1, S. 559), die D-Vitamine sind Steroide. Viele Vitamine sind heterocyclische Verbindungen. Die meisten Vitamine werden in die Coenzyme oder prosthetischen Gruppen von Enzymen eingebaut (s. S. 585). Das bekannte Vitamin C (die gegen die Mangelkrankheit Skorbut wirksame Ascorbinsäure) ist eine Ausnahme. Diese, in Pflanzen reichlich vorkommende Substanz wird von Primaten in Mengen von ca. 100 mg pro Tag als Reduktionsmittel in Enzymreaktionen und zum Abfangen von toxischen Sauerstoff-Radikalen benötigt.

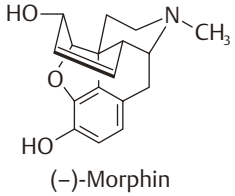
Alkaloide sind stickstoffhaltige, heterocyclische Basen, die als Salze organischer Säuren (Essig-, Oxal-, Wein-, Citronensäure u. a.) in Pflanzen vorkommen. Von Tieren und Menschen aufgenommen, rufen viele Alkaloide bereits in kleinen Mengen zum Teil starke physiologische Wirkungen hervor. Sie werden deshalb als Heil-, Genuss- und Rauschmittel verwendet; einige wirken stark giftig. Einige bekannte Alkaloide sind Nicotin, Coffein, Cocain und Morphin. Man kennt etwa 10 000 Alkaloide.

Einige **Alkaloide**:


(S)-Nicotin


Coffein


(–)-Cocain


(–)-Morphin

34.5 Natürliche Farbstoffe

Die bunte Vielfalt von Farben in Pflanzen und Tieren, Pilzen und anderen Mikroorganismen ist nicht allein „schön“ für unsere Sinne, sondern essenziell für das Leben schlechthin. Kein Pflanzenwachstum ohne Chlorophylle, keine Atmung ohne Häme (Porphyrinkomplexe), kein Sehen ohne die Pigmente der Netzhaut, kein Anlocken oder Abschrecken von Lebewesen ohne auffällige Signalfarben. Die vielen *chromophoren* organischen Substanzen werden wie alle organischen Naturstoffe in lebenden Zellen spezifisch synthetisiert.

Die Molekülstrukturen des orangefarbenen Carotins (Abschnitt 34.1, S. 559) und des grünen Chlorophylls sind zwar chemisch höchst unterschiedlich. Die Ursache und Art ihrer jeweiligen Farbe geht jedoch einheitlich auf dieselben physikalisch-chemischen Gesetzmäßigkeiten zurück, die auch für die technisch hergestellten Farbstoffe gelten (s. Azofarbstoffe, Abschnitt 32.9, S. 537).

Der Eindruck Farbe entsteht, wenn Lichtquanten bestimmter Energie (Frequenz) aus dem sichtbaren Teil des Spektrums der elektromagnetischen Strahlung (Abschnitt 6.1, S. 73) von Molekülen absorbiert werden. In Chemie und Biochemie wird für die Lichtabsorption im Allgemeinen nicht die Frequenz, sondern (umgekehrt proportional zur Energie) die Wellenlänge λ in Nanometer angegeben (Abb. 6.2, S. 74). Geschieht die Absorption in weißem polychromatischem Licht – der Mischung aller Spektralfarben – so erscheint der Stoff in der *Komplementärfarbe* der absorbierten Spektralfarbe. Chlorophyll erscheint grün, weil die Moleküle rotes Licht absorbieren (Abb. 34.4).

Moleküle absorbieren Licht, wenn die Energie *hν* der Lichtquanten der Energiedifferenz zwischen dem höchsten besetzten Energieniveau der Bindungselektronen (HOMO, vgl. Abschnitt 9.6, S. 141) und einem nicht mit Elektronen besetzten höheren Energiezustand entspricht; ein Elektron wird angeregt. Die Quantenenergie sichtbaren Lichts entspricht gerade der Anregung von delokalisierten π-Elektronen in Polyenen mit *konjugierten* Doppelbindungen vom HOMO zum LUMO, dem niedrigsten unbesetzten Energieniveau. Nicht farbig sind Verbindungen wie die ungesättigten Fettsäuren (Abschnitt 34.3), die zwar mehrere Doppelbindungen in einer Kette besitzen, die aber nicht konjugiert sind.

Allgemein rückt die Lichtabsorption umso weiter vom blauen zum roten Spektralbereich, je größer die Zahl der π-Elektronen in konjugierten Doppelbindungen ist (Abb. 34.5) und je weniger sie lokalisiert sind. Verzweigungen führen im Allgemeinen zu zusätzlicher Farbvertiefung.

Beispiel für einen natürlichen **Polyenfarbstoff** ist das zu den Terpenen gehörende β-Carotin. Im Vergleich zu gelblichem Vitamin A und gelbem Retinal (5 bzw. 6 Doppelbindungen, S. 559) zeigt sich die Verschiebung der Lichtabsorption zu längeren Wellen mit der Zahl der Doppelbindungen: orangerot bei β-Carotin, Lycopin und Capsanthin in Möhre, Tomate und Paprika (11 Doppelbindungen) und rot bei Rhodoxanthin der Eibenfrüchte (14 Doppelbindungen).

Rotblaue, blaue und grüne Farben treten bei den **Cyaninfarbstoffen** auf. In ihren Molekülen befinden sich *auxochrome Gruppen* an den Enden eines Systems konjugierter Doppelbindungen, wie in der Randspalte gezeigt. Damit sind die π-Elektronen völlig delokalisiert, wie an den völlig gleichartigen mesomeren Grenzformeln erkennbar. Infolgedessen ist die Anregung durch Lichtquanten geringerer Energie (bei längeren Wellen) möglich. Mit jeder zusätzlichen Doppelbindung verschiebt sich das Absorptionsmaximum um etwa 100 nm nach längeren Wellen.

Auf dieser Basis lassen sich Farbstoffe für die Farbphotographie und andere optische Anwendungen, zum Färben von Lebensmitteln, Kosmetika und anderes „maßgeschneidert“ synthetisieren. Im Folgenden betrachten wir einige Naturfarbstoffe, die trotz struktureller Unterschiede als typische Cyaninfarbstoffe anzusehen sind.

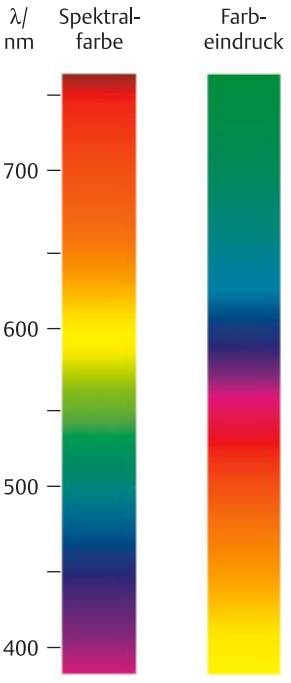


Abb. 34.4 Zusammenhang zwischen absorbierter Farbe und Farbeindruck.

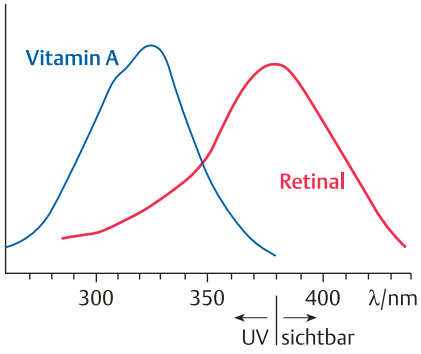
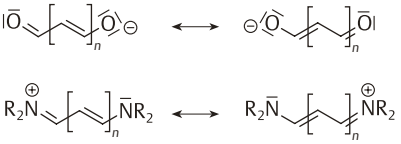
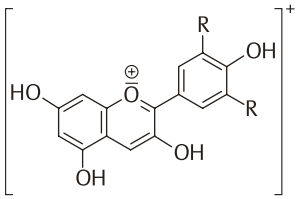


Abb. 34.5 Absorptionsspektren von Vitamin A (λ_{max} 325 nm) und all-*trans*-Retinal (λ_{max} 381 nm) in alkoholischer Lösung.
Retinal = Vitamin A-Aldehyd (S. 559) besitzt durch die Aldehyd-Gruppe eine Doppelbindung mehr.

Cyaninfarbstoff-Gerüste:

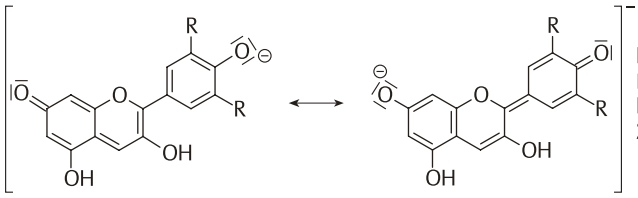


Rote und blaue **Anthocyane** in Klatschmohn, Rose, Kornblume, Erdbeere, Kirsche, Rittersporn, Preißelbeere und im Rotwein enthalten *Anthocyanidine* als farbige Komponente. Je nach *p*H-Wert liegt ein aromatisches Oxonium-Kation (Flavylium-Ion) oder ein weiter ausgedehntes π-Elektronensystem vor. Derselbe Farbstoff kann deshalb mit einem roten Kation oder einem blauen Anion vorkommen:



Anthocyanidin
verschiedene Farbtöne
je nach Substituenten R

saures Medium, rot, λ≈520 nm



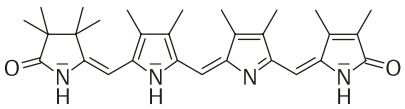
basisches
Medium,
blau,
λ≈600 nm

Ein auxochromes Amin-Ammonium-System besitzen die nach dem Farbstoff der roten Rübe benannten **Betalaine**. Man findet sie auch in der Kaktusfeige und als Gemisch verschiedener substituierter Derivate (Muscaaurine, Muscapurpurin) in der Haut des Fliegenpilzes.

Besonders große Variabilität der chemischen Eigenschaften und damit der biologischen Funktionen zeichnet die Gruppe der **Tetrapyrrol-** oder **Porphyrinfarbstoffe** aus. Sie haben ein cyclisch konjugiertes π-Bindungssystem und enthalten komplex gebundene Metall-Ionen: Mg^{2+} in Chlorophyll; Fe^{2+} in Hämoglobin; Co^{3+} in Vitamin B_{12}; Ni^{2+} bei der anaeroben Methan-Bildung. Für die bei der Atmung entscheidenden Funktionen des Blutfarbstoffs Hämoglobin und der intrazellulären Cytochrome ist die Farbe allerdings unerheblich.

Im Blattfarbstoff **Chlorophyll** ist dagegen die Fähigkeit zur Lichtabsorption und Energieweiterleitung das alles entscheidende Merkmal. Maßgeblich für die grüne Farbe und damit für die Fähigkeit zum Lichteinfang am längstwelligen, energiearmen Ende des Sonnenlicht-Spektrums ist eine kleine Strukturveränderung im Porphyrin: Durch spezifische Hydrierung einer Doppelbindung in einem der vier Pyrrol-Ringe während der Chlorophyll-Biosynthese wird das große delokalisierte π-Elektronensystem asymmetrisch und damit besonders leicht anzuregen. Kürzerwelliges Licht wird durch die „akzessorischen Pigmente“ grüner Blätter (z. B. Carotine) absorbiert und unter Energietransfer auf Chlorophyll-Moleküle weitergeleitet.

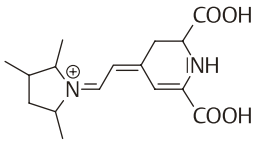
Zusätzlich zu Chlorophyll enthalten Cyanobakterien („blaugrüne Algen“) blaue **Phycocyanine**. Bei ihnen ist der Chlorophyll-Ring oxidativ zu einem kettenförmigen Tetrapyrrol-System geöffnet. Diese in Landpflanzen nicht beobachtete Kombination bietet einen speziellen Selektionsvorteil: Weil die Doppelbindungen im Phycocyanin nicht mehr cyclisch konjugiert sind und das π-Elektronensystem verkürzt ist, ist die Lichtabsorption nach kürzeren Wellen verschoben; so kann das in tieferen Wasserschichten dominierende blaue Licht wirksam absorbiert und zur Photosynthese genutzt werden.



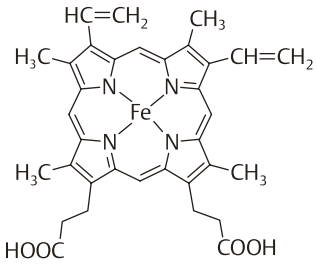
(die Substituenten an den Pyrrol-Ringen entsprechen denen in Chlorophyll)

Phycocyanin

Betalainfarbstoff-Gerüst:

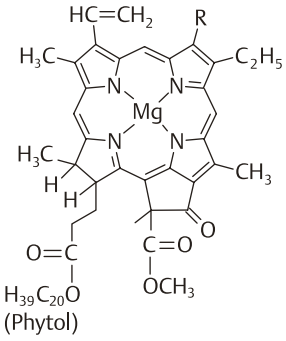


Häm-Gruppe im Hämoglobin:



(zur Bindung im Hämoglobin s. Abb. 34.8, S. 575)

Chlorophyll a, R = $-CH_3$,
Chlorophyll b, R = $-CHO$:

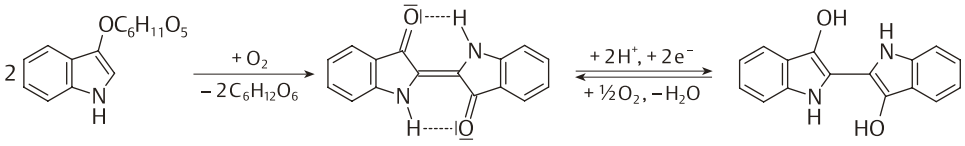


(Phytol)

Der als Ester gebundene hydrophobe Terpenalkohol Phytol vermittelt die Integration in Membranen.

Chlorophyll ist der häufigste Farbstoff auf der Erde. Schätzungsweise 10^9 Tonnen werden allein von Landpflanzen jährlich synthetisiert.

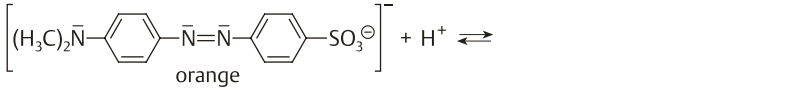
Einen Sonderfall unter den natürlichen Chromophoren stellt der seit der Antike als pflanzliche Textilfarbe genutzte und noch heute zum Färben von Jeans großtechnisch synthetisierte **Indigo** dar. Seine tiefblaue Farbe verdankt das Indigo-Molekül einem zwar kurzen, aber gekreuzt konjugierten π-Elektronensystem in einer durch zwei intramolekulare Wasserstoff-Brücken fixierten Molekülstruktur. Die heterocyclische Indol-Struktur der beiden Molekülhälften ist der Aminosäure Tryptophan (s. Tab. 34.2, S. 574) verwandt. In der Pflanze (*Indigofera tinctoria*, tropisch; europäischer Färberwaid, *Isatis tinctoria*) liegt das farblose Glycosid Indican vor, aus dem unter Hydrolyse und Luftoxidation unlöslicher Indigo entsteht. Beim Färben wird der Farbstoff zu wasserlöslichem Leukoindigo reduziert, aus der Küpe auf und in Cellulosefasern adsorbiert und dort an der Luft wieder zu waschechtem Indigo oxidiert:



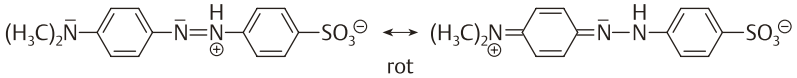
Indican — Indigo — Leukoindigo (Indigweiß)

Manche Farbstoffe ändern ihre Farbe bei Veränderungen des *p*H-Werts oder durch Reduktion/Oxidation. Im Labor werden solche Farbstoffe als **Indikatoren** genutzt (Abschnitt 19.3, S. 298). Die natürlichen Verbindungen mit dieser Eigenschaft, zum Beispiel die genannten Anthocyanidine und der aus Flechten gewonnene Farbstoff Lackmus, sind für den praktischen Gebrauch zu unbeständig. Als Beispiel für einen synthetischen Säure-Base-Indikator sei der Azofarbstoff Methylorange genannt, der in neutralem Milieu orange ist und in saurer Lösung nach rot umschlägt, weil im entstehenden Kation stärkere Elektronen-Delokalisierung herrscht.

Methylorange

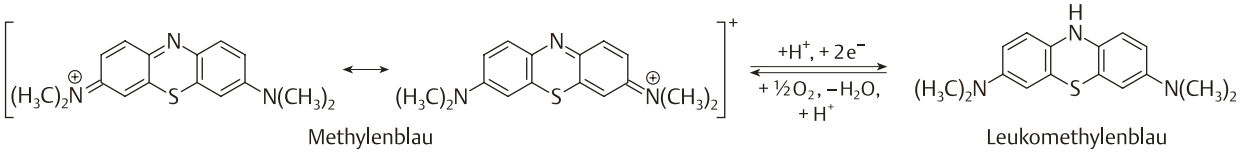


orange



rot

Redox-Indikatoren dienen in der Biochemie und Mikrobiologie zur Anzeige von aeroben (oxidierenden) und anaeroben (reduzierenden) Zuständen, etwa bei Atmungs- oder Gärungsvorgängen. Das konjugierte Elektronensystem des viel gebrauchten Farbstoffs Methylenblau (vom Cyanin-Typ) wird bei Reduktion in der Mitte unterbrochen und es entsteht farbloses Leukomethylenblau; bei Sauerstoffzutritt ist der Vorgang sofort reversibel:



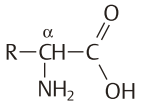
Methylenblau — Leukomethylenblau

Der Redoxvorgang entspricht dem zwischen gelben Chinonen oder Anthrachinonen und deren farblosen Hydrochinon-Formen (Abschnitt 32.3, S. 519), ist aber optisch deutlicher zu verfolgen. Substituierte Chinone kommen universell in der Atmungskette und in Chloroplasten vor (Ubichinon, Plastochinon).

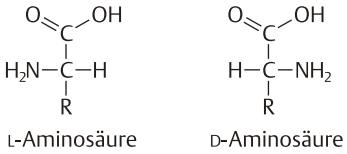
34.6 Proteine

In der Biochemie ist es üblich, Molmassen in Dalton (oder Kilodalton) anzugeben.
1 Da = 1 Atommasseneinheit (= 1 u).

Proteine (Eiweißstoffe) sind die wesentlichen Aufbaustoffe aller Lebewesen. Es sind Makromoleküle mit relativen Molekülmassen von 6000 bis über 1 000 000. Sie entstehen durch Polykondensation aus α-Aminosäuren. **α-Aminosäuren** sind Carbonsäuren, die eine Amino-Gruppe am α-C-Atom, d. h. am Nachbar-C-Atom der Carboxy-Gruppe tragen:

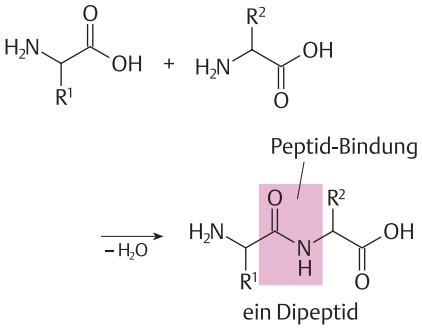


Die Formeln von Aminosäuren werden häufig in dieser Art angegeben (auch in Tab. 34.2), obwohl sie, je nach *p*H-Wert, nie tatsächlich so vorliegen (vgl. Abschnitt 32.8, S. 535). Sie sind in Wasser löslich.



Die einfachste α-Aminosäure, das Glycin (Aminoessigsäure, Rest R gleich H) ausgenommen, ist bei allen α-Aminosäuren das α-C-Atom ein asymmetrisch substituiertes C-Atom. Die Moleküle sind deshalb chiral (vgl. Abschnitt 33.1, S. 541). Bei Verwendung der Fischer-Projektionsformeln (Carboxy-Gruppe oben, Rest R unten) ist die Amino-Gruppe der in Proteinen vorkommenden α-Aminosäuren auf die linke Seite zu schreiben, d. h. Proteine sind aus L-Aminosäuren aufgebaut.

Die Verknüpfung von Aminosäuren zu Proteinen erfolgt unter Wasser-Abspaltung (Kondensation) zwischen der Amino-Gruppe eines Moleküls und der Carboxy-Gruppe eines zweiten Moleküls.



Die verknüpfende Atomgruppe —CO—NH— ist eine Carbonsäureamid-Gruppe, die bei Proteinen **Peptid-Bindung** genannt wird. Sind zwei α-Aminosäure-Moleküle miteinander verknüpft, so spricht man von einem *Dipeptid*. In einem **Oligopeptid** sind mehrere Aminosäure-Moleküle, in einem **Polypeptid** zahlreiche Aminosäure-Moleküle aneinandergebunden. Etliche Oligopeptide haben biochemische Funktionen, zum Beispiel das blutdruckregulierende Hormon Vasopressin; auch Giftstoffe von Pilzen und Schlangen sind Oligopeptide. Proteine sind Polypeptide.

In Umkehrung des Kondensationsprozesses können Polypeptide hydrolysieren, wobei wieder α-Aminosäuren entstehen. Die Hydrolyse wird durch starke Säuren katalysiert; bestimmte Enzyme (Verdauungsenzyme wie Trypsin) katalysieren nur die Hydrolyse von Peptid-Bindungen zwischen bestimmten Aminosäuren.

MRC Laboratory of Molecular Biology

Frederick Sanger
* 1918 Rendcombe/England
† 2013 Cambridge

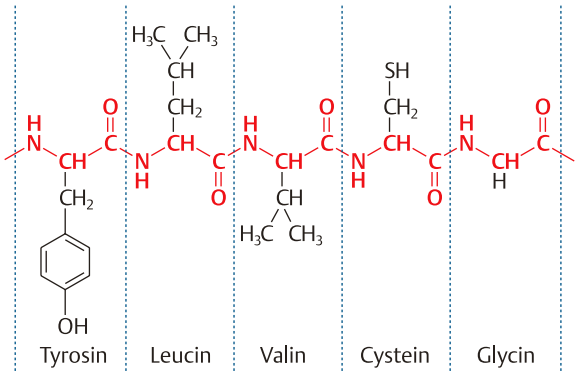
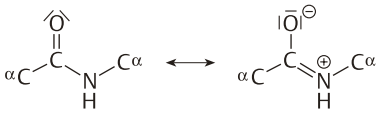


Abb. 34.6 Ausschnitt aus der Kette von Rinderinsulin. Die Peptid-Kette ist rot, die Reste R der Aminosäuren sind schwarz gezeichnet.

Zweiundzwanzig Aminosäuren sind die Bestandteile aller Proteine (Tab. 34.2). Jedes Protein besitzt eine genau definierte Sequenz von Aminosäuren, welche Struktur und Eigenschaften des Proteins bestimmt. Die Aminosäure-Sequenz nennt man die **Primärstruktur** eines Proteins. Die Primärstruktur des Rinderinsulins, die 1945 – 1952 von F. Sanger bestimmt wurde, besteht zum Beispiel aus 51 Aminosäuren. Abb. 34.6 zeigt einen Ausschnitt aus einem Strang.

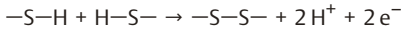
Jede Peptidkette hat an einem Ende eine Amino-Gruppe (N-terminale Aminosäure), am anderen Ende eine Carboxy-Gruppe (C-terminale Aminosäure).

Wegen des π-Bindungsanteils an der CN-Bindung (rechte Grenzformel, nebenstehend) sind die Atome der Peptid-Bindung und die direkt daran gebundenen α-C-Atome in einer Ebene angeordnet. Drehbarkeit der Ebenen der Peptid-Gruppen ist nur um die C—C-Bindungen zu den α-C-Atomen möglich. Diese Drehbarkeit erlaubt eine gewisse Faltung der Peptid-Kette, wobei Wasserstoff-Brücken zwischen verschiedenen Peptid-Gruppen die so erhaltene **Sekundärstruktur** fixieren. Die beiden häufigsten Sekundärstrukturen sind die α-*Helix*, in der die Peptid-Kette spiralförmig gewunden ist, und die *Faltblattstruktur* (β-Faltblatt), in welcher die Peptid-Ketten parallel oder antiparallel nebeneinander liegen (Abb. 34.7). In einer α-Helix weisen alle Reste der Aminosäuren nach außen. In einem β-Faltblatt weisen sie abwechselnd nach der einen und der anderen Seite.



Außer durch Wasserstoff-Brücken können stabile Querverbindungen in der Peptid-Kette auch noch durch zwei andere Verknüpfungen erfolgen:

- Die SH-Gruppen von zwei Cystein-Molekülen können durch Dehydrierung in eine Disulfan-Gruppe (Disulfid-Bindung) überführt werden.



- Asparaginsäure und Glutaminsäure können mit ihrer zweiten Carboxy-Gruppe eine Bindung zur zweiten Amino-Gruppe von Lysin eingehen („Isopeptid-Bindung“).

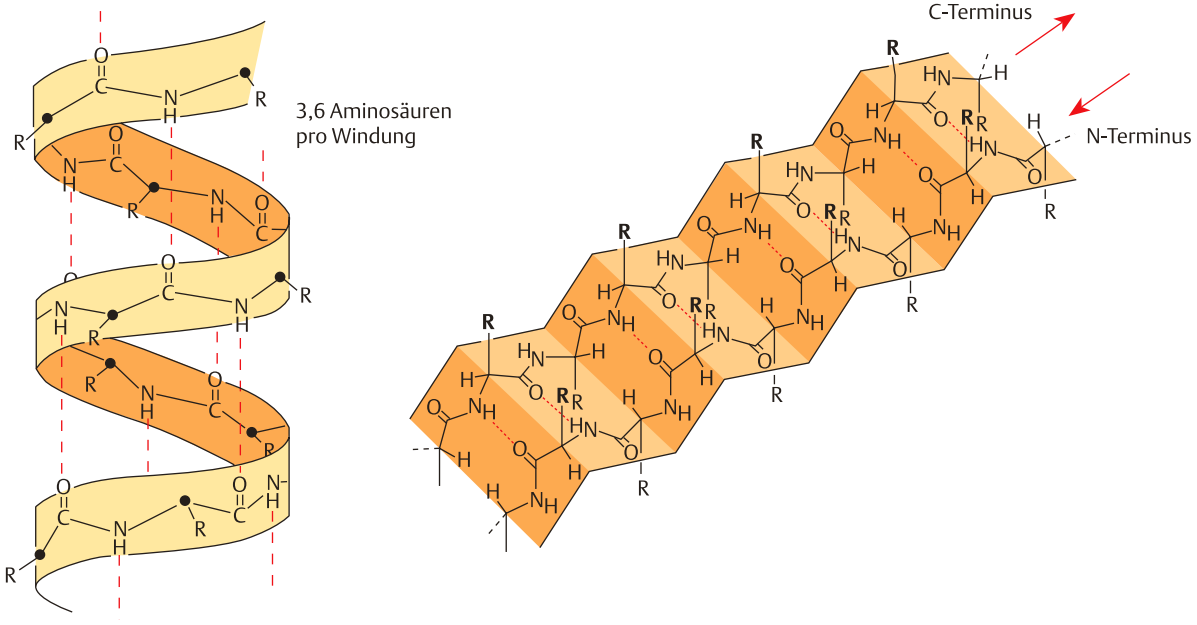
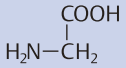
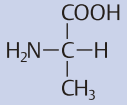
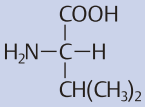
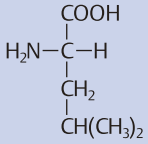
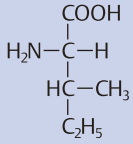
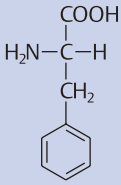
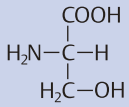
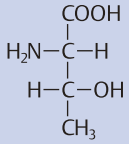
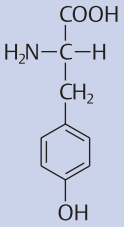
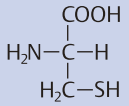
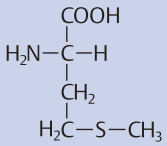
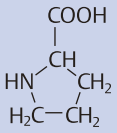
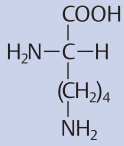
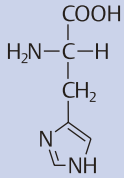
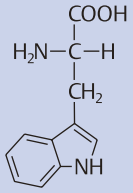
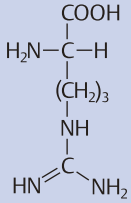
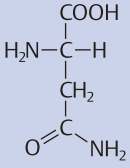
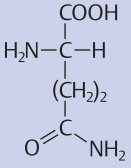
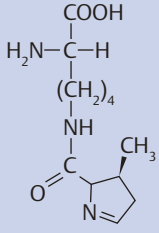
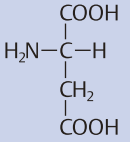
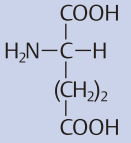


Abb. 34.7 Ausschnitt aus einer α-Helix und aus einer Faltblattstruktur mit antiparallelen Peptid-Ketten. Die Letztere bildet ziehharmonikaartig gefaltete Schichten. Am Rande des Faltblatts wendet der Kettenstrang in einer β-Schleife aus vier Aminosäuren (einschließlich einer abgewinkelten Prolin-Gruppe).

Tab. 34.2 Die 22 Aminosäuren, aus denen alle Proteine aufgebaut sind. Es sind die Drei-Buchstaben- und die Ein-Buchstabe-Kurzsymbole angegeben.

Glycin Gly G 	Alanin Ala A 	Valin Val V 
Leucin Leu L 	Isoleucin Ile I 	Phenylalanin Phe F 
Serin Ser S 	Threonin Thr T 	Tyrosin Tyr Y 
Cystein Cys C  Selenocystein (Sec, U): Se statt S	Methionin Met M 	Prolin Pro P 
Lysin Lys K 	Histidin His H 	Tryptophan Trp W 
Arginin Arg R 	Asparagin Asn N 	Glutamin Gln Q 
Pyrrolysin Pyl O 	Asparagin- säure Asp D 	Glutamin- säure Glu E 

Viele Proteine bestehen aus einzelnen Bereichen, von denen jeder eine definierte Sekundärstruktur hat. Die relative Anordnung dieser Bereiche macht die **Tertiärstruktur** eines Proteins aus. Zum Beispiel kann sich eine α-Helix zwischen zwei Bereichen mit Faltblattstruktur befinden. Solche Abfolgen, die typischerweise zwischen 30 und 150 Aminosäuren beinhalten, werden *Domänen* genannt. Die β-α-β-Domäne ist von besonderer Bedeutung, denn zwischen zwei benachbarten Domänen dieser Art bildet sich eine Spalte aus, in der andere Moleküle gebunden werden können.

Primär-, Sekundär- und Tertiärstruktur beschreiben die Gestalt einer einzelnen Polypeptid-Kette. Einige Proteine bestehen aus mehreren Ketten. Die Anordnung dieser Ketten zueinander ist die **Quartärstruktur**. Die Verknüpfung zwischen den Ketten erfolgt genauso wie innerhalb der Ketten durch Dipol-Kräfte, Wasserstoff-Brücken und Disulfan-Gruppen. Zusätzlich können nichtpeptidische Baugruppen vorhanden sein, wobei insbesondere auch komplex gebundene Metall-Ionen eine Rolle spielen. Hämoglobin, welches für den Transport von Sauerstoff im Blut sorgt, besteht zum Beispiel aus zwei Paaren von Peptid-Ketten; im einen Paar besteht jede Peptid-Kette aus 140, im anderen Paar aus 146 Aminosäure-Gruppen. Jede der vier Ketten schließt noch eine eisenhaltige Häm-Gruppe ein (vgl. S. 570) und hat eine Tertiärstruktur wie in Abb. 34.8.

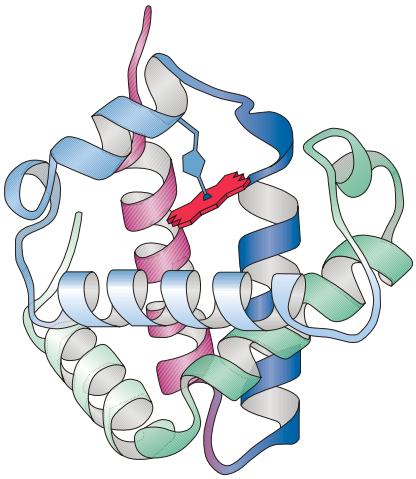
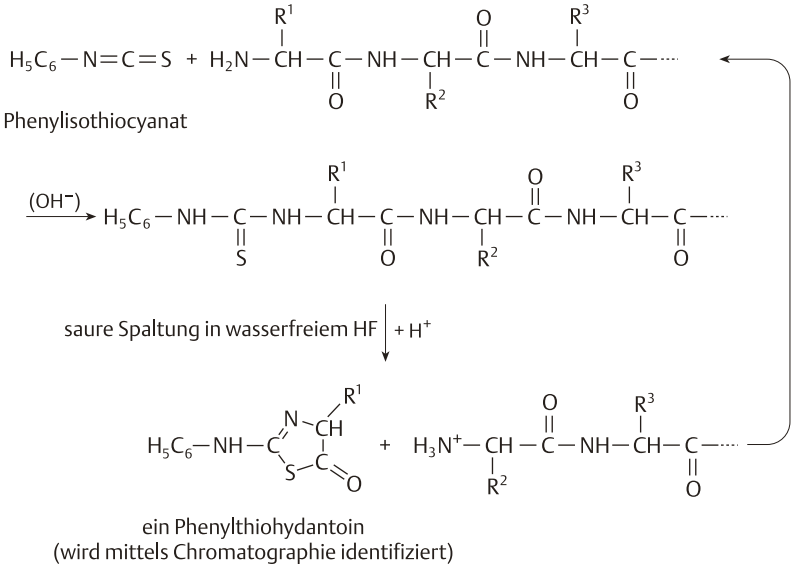


Abb. 34.8 Tertiärstruktur einer Peptid-Kette im Hämoglobin. Die rote Scheibe steht für eine Häm-Gruppe, deren Eisen-Atom an ein N-Atom eines Histidin-Restes gebunden ist, der zur blau gezeichneten α-Helix gehört.

In Abbildungen werden α-Helices häufig als Spiralen oder als Zylinder dargestellt, β-Faltblätter als flache, breite Pfeile, wobei der Pfeil in Richtung von N- zu C-terminaler Aminosäure weist (vgl. Abb. 34.3). Auf der Oberfläche der Spirale befinden sich nur die Atome des durchgehenden Atomstranges. Die Reste, die nach außen gerichtet sind, werden nicht abgebildet, obwohl sie mindestens so viel Platz beanspruchen wie die Spirale selbst.

Unter **Denaturierung** versteht man den Verlust der Sekundärstruktur. Sie tritt bei höheren Temperaturen ein sowie unter der Wirkung von Säuren, Basen und anderen Stoffen, die starke Wasserstoff-Brücken ausbilden können.

Zur **experimentellen Bestimmung der Aminosäure-Sequenz** in einem Protein muss dieses zunächst von anderen Proteinen abgetrennt werden. Das geschieht mit Hilfe von chromatographischen Verfahren. Durch *Edman-Abbau* wird dann die Peptidkette von der Seite der N-terminalen Aminosäure Schritt für Schritt abgebaut. Jeder dieser Schritte erfordert zwei Teilschritte:



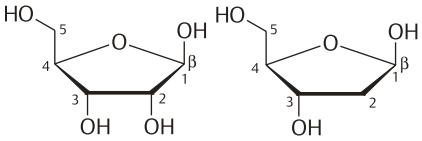
Unter diesen Bedingungen wird immer nur die endständige Aminosäure abgespalten, die so eine nach der anderen identifiziert wird. Der Vorgang erfolgt in Analysen-Automaten („Sequencer").

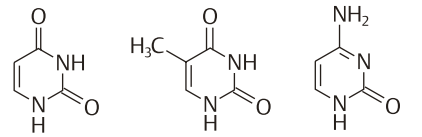
34.7 Nucleinsäuren

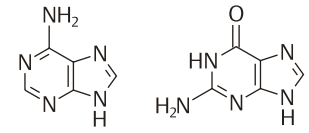
Nucleinsäuren wurden erstmals 1869 von Friedrich Miescher aus Zellkernen isoliert, daher ihr Name (Nucleus = Kern). Ihr Aufbau und ihre Funktion wurden von James Watson und Francis Crick 1953 aufgeklärt. Ein lebender Organismus muss um zu wachsen, Gewebe zu erneuern, Lebensfunktionen aufrechtzuerhalten und sich zu vermehren, ständig die verschiedensten Proteine synthetisieren. Die Nucleinsäuren steuern die Synthese der Proteine. Alle dazu nötigen Informationen sind in den Nucleinsäuren der Gene gespeichert und werden vom Organismus bei Bedarf aktiviert. Diese Informationen werden auch an die Nachkommen weitergegeben, d. h. die Nucleinsäuren sind die Datenträger für die Vererbung.

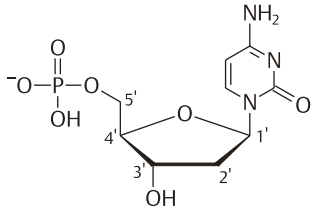
Nucleinsäuren bestehen aus langkettigen Makromolekülen. Sie entstehen durch Polykondensation aus **Nucleotiden**. Viele Nucleinsäure-Moleküle bestehen aus $8 \cdot 10^7$ bis 10^8 Nucleotiden. Ein Nucleotid besteht aus drei Einheiten:

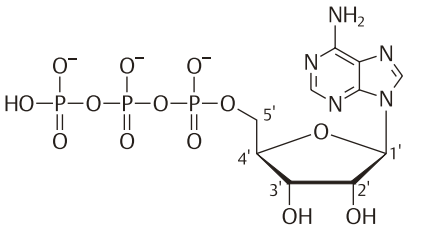
- einem Molekül Mono-, Di- oder Triphosphorsäure;
- einem Pentose-Molekül (Zucker mit 5 C-Atomen);
- einem Molekül einer stickstoffhaltigen, heterocyclischen Base.







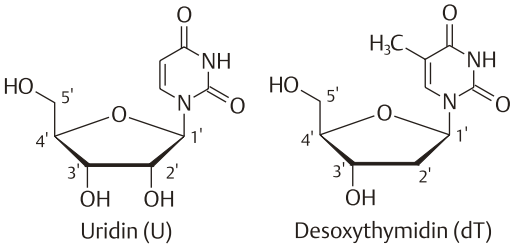




Beim *p*H-Wert im biochemischen Medium sind die Phosphorsäure-Reste teilweise deprotoniert

Es gibt zwei Sorten von Nucleinsäuren, je nach dem verwendeten Zuckermolekül. In den **Ribonucleinsäuren** (abgekürzt **RNA** für ribonucleic acid) enthalten die Nucleotide D-Ribose, in den **Desoxyribonucleinsäuren (DNA)** 2-Desoxy-D-ribose. Das Präfix *2-Desoxy-* (englisch deoxy-) symbolisiert die Wegnahme eines Sauerstoff-Atoms, und zwar am Atom C-2. Die heterocyclische Base kann eine von folgenden fünf sein: Uracil, Thymin, Cytosin, Adenin oder Guanin.

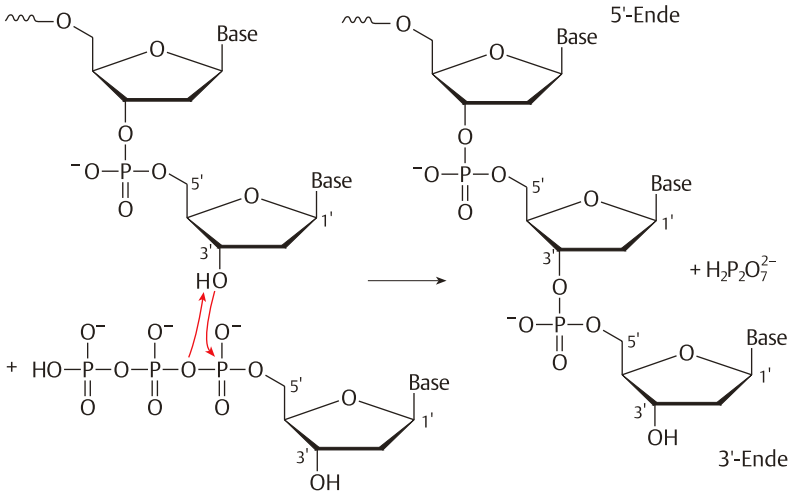
In einer Nucleinsäure kommen immer nur vier dieser fünf Basen vor. Von den Basen Uracil und Thymin kommt Uracil nur in den Ribonucleinsäuren und Thymin nur in den Desoxyribonucleinsäuren vor. Die Verknüpfung zwischen Base und Pentose erfolgt immer unter Wasserabspaltung zwischen der Hydroxy-Gruppe des Pentose-Atoms C-1 und dem in den nebenstehenden Formeln nach unten weisenden Wasserstoff-Atom der Base; die resultierenden Stoffe heißen **Nucleoside**, zum Beispiel:



Zur Unterscheidung der Ringziffern in der Base bezeichnet man in Nucleosiden und Nucleotiden die C-Atome des Zuckers mit 1′ bis 5′

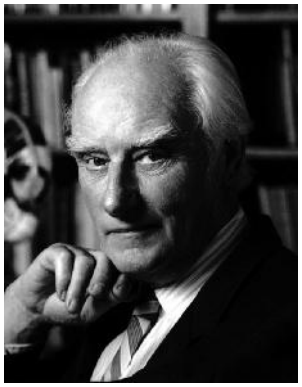
Die übrigen Nucleoside heißen Cytidin (abgekürzt C), Desoxycytidin (dC), Adenosin (A), Desoxyadenosin (dA), Guanosin (G) und Desoxyguanosin (dG), je nachdem ob die Basen an Ribose oder Desoxyribose gebunden sind. Wenn sie in DNA eingebaut sind, werden dA, dC, dG und dT üblicherweise nur mit A, C, G und T abgekürzt. Ein Nucleotid ist ein Nucleosid, das über die Hydroxy-Gruppe des Pentose-Atoms C-5′ mit Phosphorsäure, Diphosphorsäure oder Triphosphorsäure verestert ist; siehe nebenstehende Beispiele.

Der **Aufbau von Nucleinsäuren** aus Nucleotiden erfolgt durch Reaktion der Hydroxy-Gruppe des Zuckeratoms C-3′ mit einem als Triphosphat neu hinzukommenden Nucleotid unter Abspaltung von Diphosphat:



Die genetische Information ist in den Zellkernen in der DNA gespeichert. Die Sekundärstruktur der DNA ist eine **Doppelhelix** (Abb. 34.9). Zwei komplementäre Ketten DNA sind zu einer Spiralkette zusammengewunden, wobei sich die Basen im Inneren der Spirale befinden. Die beiden DNA-Moleküle werden über Wasserstoff-Brücken zwischen den Basen zusammengehalten, wobei Adenin immer mit Thymin und Guanin immer mit Cytosin gepaart ist (Abb. 34.9). Die Zahl der Adenin-Gruppen in einem DNA-Molekül ist die gleiche wie die der Thymin-Gruppen im anderen DNA-Molekül, ebenso stimmt die Zahl von Guanin- und Cytosin-Gruppen überein.

Zur Stabilisierung der helikalen Struktur trägt auch die Stapelung der planaren Basenmoleküle wesentlich bei; sie sind parallel im Abstand von 340 pm angeordnet (Abb. 34.9 rechts; zum Vergleich: Abstand zwischen Schichten im Graphit 335 pm).



Siegel RM, Callaway EM; Francis Crick's Legacy for Neuroscience: Between the α and the Ω. PLoS biol 2/12/2004: e419. Foto: Marc Liebermann

Francis Crick
* 1916 Northampton/England
† 2004 La Jolla/Kalifornien

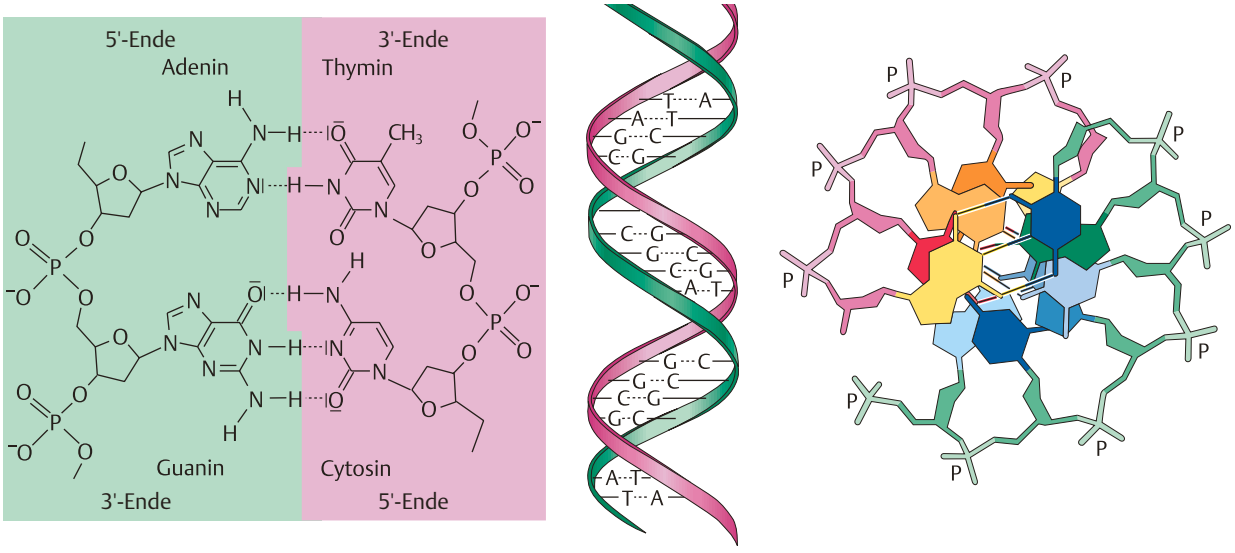


Abb. 34.9 Struktur der DNA-Doppelhelix. Links: Art der Zusammenlagerung von zwei DNA-Molekülen über Wasserstoff-Brücken der paarweise komplementären Basen Adenin/Thymin und Guanin/Cytosin. Das Resultat ist ein Doppelhelix-Strang (Mitte); auf eine Windung kommen 10,5 Basenpaare. Rechts: eine Aufsicht auf einen DNA-Ausschnitt lässt erkennen, wie die heterocyclischen Basenmoleküle übereinander gestapelt sind und dass sich auf der Außenseite nur die negativ geladenen Phosphat-Gruppen befinden.

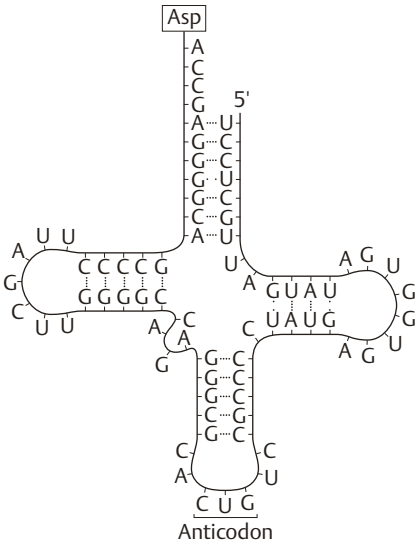


Abb. 34.10 Sekundärstruktur von Säugetier-tRNA(Asp), der Transfer-Ribonucleinsäure für Asparaginsäure, gezeigt in der „Kleeblatt"-Formulierung. Die tatsächliche räumliche Struktur (Tertiärstruktur) ist komplizierter, mit helikalen Windungen der parallel gezeichneten Stränge und zusätzlichen Basenpaarungen zwischen der linken und rechten Schleife.

englisch template = Schablone

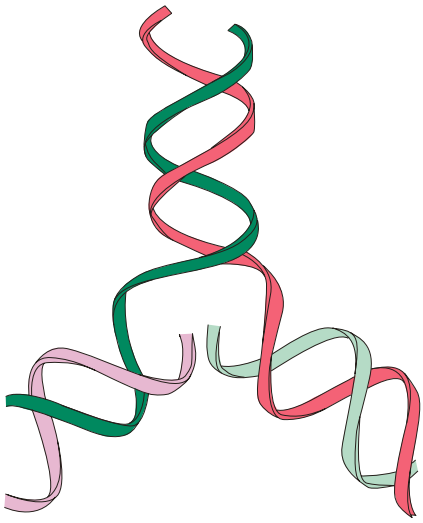


Abb. 34.11 Verdopplung (Replikation) einer DNA-Doppelhelix. Die Stränge trennen sich und jeder Strang dient als Schablone zur Synthese von je einem neuen komplementären Strang.

Einsträngige Nucleinsäuren mit besonderen Funktionen wie tRNA und miRNA haben abschnittsweise einander komplementäre Basenfolgen. Sie falten sich so zusammen, dass sich die zueinander passenden Abschnitte miteinander paaren. Strangabschnitte ohne passendes Gegenstück bleiben in Schleifen ausgespart (Abb. 34.10).

Wenn sich eine Zelle teilt, so werden die beiden DNA-Stränge voneinander getrennt. Jeder Strang dient nun als Schablone zum Aufbau von je einem neuen Strang, so dass zwei völlig gleiche, neue Helices entstehen, von denen jede einen der ursprünglichen Stränge enthält. Nucleotide (als Triphosphate) aus der umgebenden Lösung paaren sich bei diesem Prozess mit den komplementären Basen der getrennten Stränge und werden durch das Enzym DNA-Polymerase („Kornberg-Enzym") unter Abspaltung von Diphosphat zu den beiden neuen Strängen zusammengeknüpft (Abb. 34.11). Die genetische Information, die durch die Sequenz der Basen kodiert ist, bleibt in beiden neuen Helices exakt erhalten.

Die Verdoppelung der DNA wird **Replikation** genannt. Das Fachgebiet, das sich damit beschäftigt, wie die Weitergabe des Erbguts auf molekularem Maßstab stattfindet, ist die *Molekulare Genetik*.

34.8 Proteinsynthese

Die Synthese von Proteinen (Genexpression) wird durch die Sequenz der Basen in der DNA bestimmt. Dabei kommen zwei Arten von Ribonucleinsäuren (RNA) zum Einsatz: Matrizen- oder Boten-RNA (Messenger-RNA, kurz mRNA) und Transfer-RNA (tRNA). Der Aufbau von RNA erfolgt bei Prokaryonten (zellkernlose Lebewesen) im Zytoplasma und bei Eukaryonten im Zellkern. Der Aufbau von RNA durch RNA-Polymerase (die *Transkription*) erfolgt im Zellkern in der gleichen Art wie bei der Duplizierung der DNA. Die DNA-Helix wird stückweise in ihre Einzelstränge aufgetrennt und entlang eines der Stränge wird die RNA aufgebaut. An die Stelle des Thymins in der DNA tritt in der RNA das Uracil; beide dienen als Komplementärbasen zum Adenin. Die Basen-Sequenz der RNA ist exakt komplementär zu derjenigen in dem als Schablone dienenden Matrizen-DNA-Strang (auch Templat-Strang genannt), und sie entspricht derjenigen im zweiten DNA-Strang (der deshalb manchmal codierender Strang genannt wird). Wenn in einem Stück des Matrizen-Strangs zum Beispiel die Basen in der Ordnung C—C—A—A—C—G vorliegen, werden die entsprechenden Basen in der RNA die Folge G—G—U—U—G—C aufweisen.

Die so gebildete RNA (das „Transkript") ist die **Matrizen-RNA** oder **Messenger-RNA** (mRNA). Sie ist keine Kopie der gesamten DNA-Kette, sondern nur von einzelnen Genen oder Gengruppen (Operons). Eine mRNA enthält an die 500 – 1000 Nucleotide, DNA-Moleküle je nach Herkunft viele Millionen Basenpaare. Nur Teile der DNA, die Exons, codieren Proteine. Die übrigen Teile, die Introns, sind ca. elf Mal länger und haben regulierende Funktionen. Welche Gene jeweils kopiert werden, bestimmen Transkriptionsfaktoren und andere Signalstoffe. mRNA mit der von DNA auf sie überschriebenen genetischen Information gelangt aus dem Zellkern zu den Ribosomen; dort findet die Proteinsynthese statt.

Die Reihenfolge der Basen bestimmt die Reihenfolge, in der α-Aminosäuren zu einem Protein aufgebaut werden. Eine Folge von je drei Basen der Matrizen-RNA spezifiziert jeweils eine α-Aminosäure. Jedes Basen-Triplett der Matrizen-RNA, das den Code für eine Aminosäure bedeutet, nennt man ein **Codon**. Das Codon G—G—U spezifiziert zum Beispiel die Aminosäure Glycin. Die Codons für die zweiundzwanzig der in Proteinen vorkommenden Aminosäuren sind in Tab. 34.3 aufgeführt; die meisten Aminosäuren können durch mehrere Codons codiert werden.

Tab. 34.3 Der genetische Code. Basentripletts der Codons von mRNA.

1. Base	2. Base				3. Base
	U	C	A	G	
U	Phe	Ser	Tyr	Cys	U
	Phe	Ser	Tyr	Cys	C
	Leu	Ser	Stop	Stop*	A
	Leu	Ser	Stop†	Trp	G
C	Leu	Pro	His	Arg	U
	Leu	Pro	His	Arg	C
	Leu	Pro	Gln	Arg	A
	Leu	Pro	Gln	Arg	G
A	Ile	Thr	Asn	Ser	U
	Ile	Thr	Asn	Ser	C
	Ile	Thr	Lys	Arg	A
	Met**	Thr	Lys	Arg	G
G	Val	Ala	Asp	Gly	U
	Val	Ala	Asp	Gly	C
	Val	Ala	Glu	Gly	A
	Val	Ala	Glu	Gly	G

* in bestimmten Fällen Sec oder Trp
** Start-Codon
† In bestimmten Fällen Pyl

Transfer-RNA (tRNA) entziffert den Code auf der Matrizen-RNA und befördert die entsprechende Aminosäure an die wachsende Peptid-Kette. Es gibt viele verschiedene Transfer-RNA's, von denen jede eine spezifische Aminosäure an sich binden kann; außerdem verfügt jede Transfer-RNA über ein Basen-Triplett, das *Anticodon*, welches komplementär zum Codon der Matrizen-RNA ist. Das Anticodon entspricht der Aminosäure, die an die Transfer-RNA gebunden ist. Zum Beispiel wird das Codon GGU von einer Transfer-RNA mit dem Anticodon CCA entschlüsselt; diese Transfer-RNA trägt die Aminosäure Glycin.

Die Protein-Synthese selbst (die *Translation*) findet an den **Ribosomen** statt, die aus Proteinen und einer weiteren Sorte von RNA (rRNA) bestehen. Sie haben einen Spalt, mit dem sie Codon für Codon entlang der Matrizen-RNA gleiten (Abb. 34.12). Eine aminosäuretragende Transfer-RNA wird an die Matrizen-RNA durch Codon-Anticodon-Paarung gebunden. Eine zweite Transfer-RNA wird an das nächste Codon der Matrizen-RNA gebunden. Die Aminosäuren der beiden Transfer-RNA's werden nahe zusammengeführt und eine Peptid-Bindung wird zwischen ihnen geknüpft; das gebildete Dipeptid bleibt an der zweiten Transfer-RNA. Nun gleitet das Ribosom ein Codon weiter, die erste Transfer-RNA wird abgelöst und eine dritte Transfer-RNA, entsprechend dem Code des nächsten Codons, wird an die Matrizen-RNA gebunden. Der Prozess beginnt am Start-Codon AUG (die erste Aminosäure ist somit immer Methionin) und er setzt sich so lange fort, bis ein Codon erscheint, das keiner Aminosäure entspricht („Stop"-Codon: UAA, UAG oder UGA). Die wachsende Protein-Kette tritt durch einen Kanal aus dem Ribosom aus.

Die Ribosomen katalysieren den ganzen Prozess der Protein-Synthese und weitere spezifische Enzyme katalysieren solche Schritte wie den Aufbau der Matrizen-RNA und die Bindung von Aminosäuren an Transfer-RNA. Die Pro-

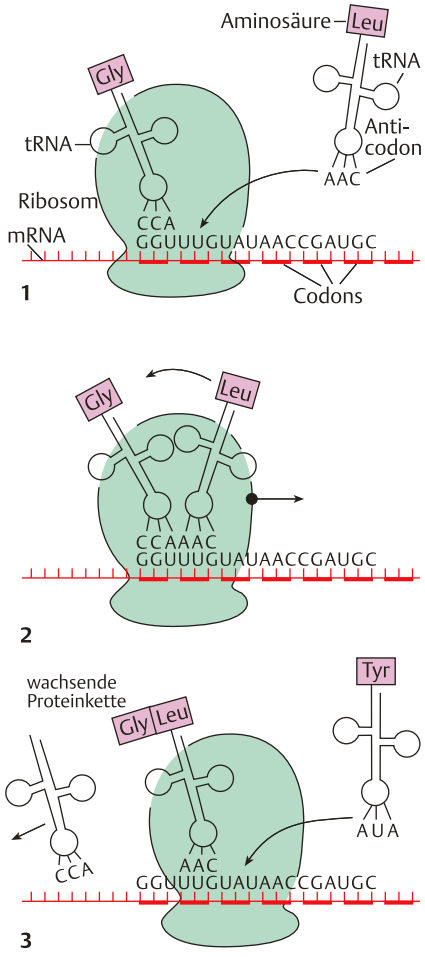


Abb. 34.12 Drei Schritte bei der Translation eines Proteins mit Transfer-RNA (tRNA) auf Matrizen-RNA (mRNA).

tein-Synthese läuft schnell ab, hunderte von Peptid-Bindungen werden jede Minute geknüpft.

Sofort nach dem Austritt aus dem Ribosom setzt die Faltung zur Sekundärstruktur ein. Hilfsproteine, die *molekulare Chaperone* genannt werden, verhindern eine fehlerhafte Faltung und korrigieren bereits eingetretene Fehler. Ein solches Chaperon ist das GroEL, dessen Molekül einen Hohlraum hat, in den ein Protein-Molekül eingeschlossen wird, wo es sich dann richtig faltet. Dafür muss relativ viel Energie aufgewendet werden. GroEL kann nur bestimmte Proteine verarbeiten.

englisch chaperon = Anstandsdame

Ablauf der Protein-Synthese:
1. Transkription (Bildung von mRNA)
2. Translation (Protein-Aufbau)
3. Faltung

Wichtig ist die *Regulation* der Gen-Expression durch *Transkriptionskontrolle*. Proteine dürfen im Organismus nur dann und nur in der richtigen Menge synthetisiert werden, wenn sie gerade benötigt werden. Dafür sorgen *Regulator-Proteine*, die an die DNA gebunden sind und auf die Signale von Hormonen reagieren. Ein *Repressor* schaltet ein Gen ab, indem es sich an eine bestimmte Stelle der DNA bindet und sie so blockiert. Ein Induktor löst die Transkription aus, indem er das transkriptionskontrollierende Enzym RNA-Polymerase an die DNA heranführt. Außerdem gibt es Mikroribonucleinsäuren (miRNA), die aus den Introns der DNA transkribiert werden. Es handelt sich um kurze RNA-Moleküle (20 – 40 Nucleotide), die komplementär zu einem Teil der mRNA sind, dort andocken und die weitere Proteinsynthese verhindern.

Die Ribosomen von Bakterien (Prokaryonten) sind einfacher aufgebaut als die von Pilzen, Pflanzen und Tieren (Eukaryonten). Die Funktion vieler Antibiotika beruht darauf, dass sie die Proteinsynthese in prokariontischen Ribosomen blockieren.

Jede Veränderung der DNA in einer Zelle zieht einen veränderten Aufbau der Matrizen-RNA nach sich und damit ein verändertes Protein. Solche Änderungen sind **Mutationen**. Sie können vorteilhaft, indifferent oder nachteilig sein.

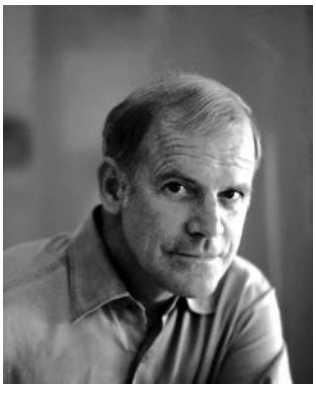
In jeder Zelle treten täglich ca. 12000 Verluste eines Basenmoleküls, 55000 Einzelstrangbrüche und 9 Doppelstrangbrüche auf.

Beschädigungen von DNA-Molekülen kommen häufig vor. Schäden werden durch UV-Licht, ionisierende Strahlung oder durch manche Chemikalien verursacht; sie werden aber auch durch Radikale ausgelöst, die beim normalen Stoffwechsel vorkommen, und sie treten bei der normalen Replikation auf. Zur Reparatur werden die Stränge im Bereich des Schadens getrennt, mit einer Excisionsendonuclease wird der beschädigte Teil entfernt und mit Polymerase und Ligase werden die richtigen Nucleotide wieder eingebaut. Ist nur ein Strang beschädigt, so dient der andere als Schablone. Bei einem Doppelstrangbruch kann ein homologes (gleiches) DNA-Molekül zu Hilfe genommen werden (homologe Rekombination) oder die Bruchstücke werden an ihren Enden wieder zusammengefügt (Endverknüpfung). Bei der Endverknüpfung können Fehler auftreten. Fehlerhafte Reparaturen können die Ursache für Krebserkrankungen sein.

34.9 Gentechnik

Die Gentechnik oder Genmanipulation beschäftigt sich mit Eingriffen in genetisches Material. Dabei geht es um die künstliche Veränderung der Erbsubstanz von Lebewesen, und insbesondere um die Übertragung von Genen auf andere Organismen. Ein Gen ist in einem bestimmten Abschnitt auf einer Nucleinsäure eines Lebewesens kodiert und steuert die Produktion eines bestimmten Proteins, zum Beispiel von Insulin. Dieser Nucleinsäure-Abschnitt wird mit chemischen und enzymatischen Methoden vervielfältigt (geklont) und in eine Nucleinsäure eines anderen Lebewesens eingeschleust, das daraufhin das Protein erzeugt.

So konnte das menschliche Gen, das für die Produktion von Insulin in der Bauchspeicheldrüse verantwortlich ist, in Bakterien eingeschleust werden. Die Bakterien dienen zur industriellen Produktion von Menschen-Insulin. Ein Beispiel aus dem Bereich des Pflanzenschutzes bietet der Bt-Mais. Bei diesem Mais



Mark Robert Halper

Kary Mullis
* 1944 Lenoir/North Carolina

wurde das Gen zur Produktion des Bacillus-thuringensis-Toxins (Bt-Toxin) eingeschleust, womit der Mais den Befall durch die Raupe des Maiszünslers (einem Schmetterling) abwehren kann, ohne dass andere Insekten geschädigt werden. Bislang spritzen Bauern das Bt-Toxin und töten damit auch Nützlinge wie den Marienkäfer. Mit Genen zur Produktion von Antikörpern können Pflanzen gegen den Befall durch Viren geschützt werden.

Um aus einer Nucleinsäure ein gewünschtes Gen, also einen bestimmten Abschnitt zu vervielfältigen (zu amplifizieren), bedient man sich der **Polymerase-Kettenreaktion** (PCR), die 1983 von Kary Mullis entwickelt wurde. Sie wird auch bei der genetischen Analyse in der Kriminalistik oder beim Vaterschaftstest angewendet („genetischer Fingerabdruck"). Die Basenfolgen an den Enden des zu vervielfältigenden Abschnitts müssen bekannt sein. Die Vervielfältigung (Amplifikation) verläuft in drei sich wiederholenden Schritten, die automatisiert durchgeführt werden (Abb. 34.13):

1. „Denaturierung": Die DNA wird durch Erhitzen auf 96 °C in ihre Einzelstränge aufgetrennt (Hitzedenaturierung, „Schmelzen").
2. „Primerhybridisierung": Es werden zwei *Primer* zugegeben, die an die Stränge andocken. Die Primer sind synthetische Oligonucleotide, deren Basensequenzen genau den Endstücken des zu vervielfältigenden DNA-Abschnitts entsprechen und die deshalb genau dort andocken. Primer 1 entspricht dem einen Ende auf Strang 1 und Primer 2 dem anderen Ende auf Strang 2 (die in Abb. 34.13 abgebildeten Primer haben nur 6 und 8 Nucleotide, tatsächlich sind es 20 bis 40).
3. „Elongation": In Anwesenheit der Triphosphate der vier Nucleotide dA, dC, dG, dT werden durch das Enzym DNA-Polymerase die Komplementärstränge der DNA wieder aufgebaut. Dieser Aufbau erfolgt Nucleotid auf Nucleotid in Richtung 5′ → 3′ des als Schablone dienenden Stranges, beginnend am letzten vorhandenen Basenpaar, d. h. an den Primern. Die Zahlen 3′ und 5′ beziehen sich auf das C-Atom am freien Ende eines Stranges (vgl. Atom-Nummerierung auf S. 577).

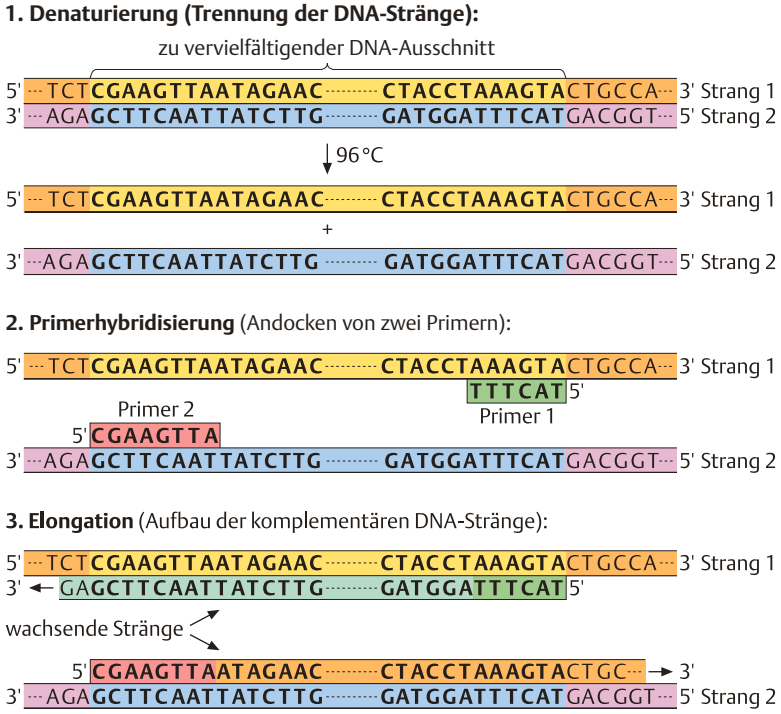


Abb. 34.13 Schritte bei der Amplifikation durch die Polymerase-Kettenreaktion (PCR).

Die grüne Gentechnik, wie der Pflanzenschutz mit gentechnischen Mitteln genannt wird, ist umstritten. Kritiker befürchten eine mögliche Übertragung der gentechnisch erzielten Resistenz auf Wildpflanzen mit nicht absehbaren Folgen. Beim Bt-Mais findet sich das Toxin auch im Pollen und wird dadurch verbreitet.

Das Tomatenbronzeflecken-Virus, das durch Thripse übertragen wird und auch Kartoffeln, Erdnüsse, Erbsen und Zierpflanzen befällt, verursacht in der Europäischen Union jährlich Schäden von € $250 \cdot 10^6$. Es könnte durch ein eingeschleustes Antikörper-Gen abgewehrt werden.

Im Jahr 2014 wurden genetisch geänderte Nutzpflanzen in 29 Ländern auf etwa 13 % der globalen landwirtschaftlichen Nutzfläche eingesetzt. Hauptproduzenten sind die Vereinigten Staaten von Amerika, Argentinien, Brasilien und Indien mit Bt-Mais, Bt-Baumwolle und transgener Soja.

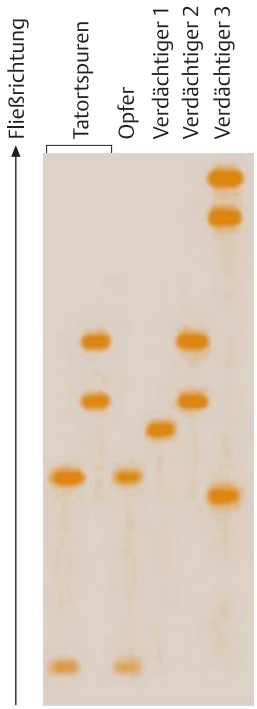
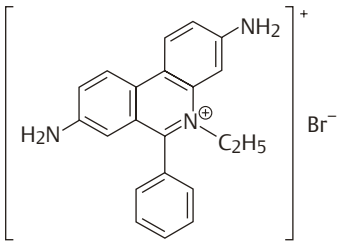


Abb. 34.14 Bild einer Gel-Elektrophorese-Platte mit angefärbten DNA-Flecken einer genetischen Analyse.



Ethidiumbromid

Der ganze Vorgang wird ca. 30 Mal wiederholt. Da an den neu aufgebauten Strängen der nächste Aufbau in entgegengesetzter Richtung läuft und wieder an den Primern beginnt, werden in der Folge nur noch Nucleinsäuren in der Länge des Stückes zwischen den Primern aufgebaut. Nach 30 Zyklen hat man aus einem DNA-Molekül $2^{30} \approx 10^9$ neue Moleküle erzeugt.

Zur **Identifikation** bei der genetischen Analyse wird die amplifizierte Nucleinsäure mit einem Restriktionsenzym in mehrere Bruchstücke gespalten. Man kennt eine Reihe von Restriktionsenzymen, die aus Bakterien gewonnen werden. Sie haben die Eigenschaft, die Nucleinsäure an ganz bestimmten Basenfolgen zu spalten. Dadurch entstehen Fragmente, die von Individuum zu Individuum verschieden lang sind. Bei der anschließenden Gel-Elektrophorese (s. S. 28) wird die Laufweite der Probe Vergleichsproben gegenübergestellt (Abb. 34.14). In Gegenwart des Fluoreszenz-Farbstoffs Ethidiumbromid lässt sich die Position der DNA-Fragmente im UV-Licht an der orangefarbenen Fluoreszenz der DNA-Farbstoff-Komplexe erkennen. Ethidiumbromid bindet sich an DNA-Moleküle, indem es sich zwischen benachbarte Basenpaare einschiebt.

Zur **Genmanipulation** wird das DNA-Stück mit Hilfe eines *Vektors* in die zu verändernde DNA eingeschleust. Als Vektor dient ein Plasmid; das ist ein aus Bakterien gewonnenes, zu einem Ring geschlossenes DNA-Molekül, das in fremde Zellen eingebracht werden kann. Es wird mit einem speziellen Enzym, einer Restriktionsendonuclease, an einer Stelle geöffnet („geschnitten"). Man kennt über 1000 Restriktionsendonucleasen, von denen jede an einer definierten, und nur an dieser einen Basensequenz den DNA-Strang öffnet. Mit Hilfe einer Ligase kann nun das gewünschte DNA-Stück in das Plasmid-Molekül eingebaut werden.

Für viele gentechnische Arbeiten muss man DNA-Moleküle definierter Sequenz **synthetisieren** – gegebenenfalls mit gezielten Basenaustauschen (Mutationen) an ganz bestimmter Position. Sind makromolekulare DNA-Stränge (z. B. ein kloniertes Gen) als Schablone vorhanden, so können sie enzymatisch durch die oben erwähnte, universelle DNA-Polymerase kopiert werden. Sind gereinigte mRNA-Fraktionen vorhanden, so dient die *Reverse Transkriptase* (RNA-abhängige DNA-Polymerase) aus RNA-Viren zum kopieren; dabei entsteht eine cDNA (c für complementary oder copy), die wegen der post-transkriptionalen Prozessierung von mRNA zwar nicht genau mit genomischer DNA übereinstimmt, aber kürzer, einfacher zu sequenzieren und daher in der Genomforschung gebräuchlich ist. Dagegen werden Moleküle mit bis etwa 50 Nucleotiden Kettenlänge (Oligodesoxyribonucleotide oder kurz „Oligos") rein chemisch aufgebaut; dazu gehören alle bei der Polymerase-Kettenreaktion benötigten Primer.

Die meist in Syntheseautomaten („Synthesizer") durchgeführte schrittweise Verknüpfung von Mononucleotiden zu einem Oligonucleotid vorherbestimmter Sequenz erfordert großen Aufwand, weil alle Monomeren an ihren Basen und am Zuckerphosphat mehrere reaktive Gruppen tragen, von denen aber nur je zwei unter Knüpfung der 3′–5′-Phosphorsäurediester-Bindung in möglichst hoher Ausbeute miteinander reagieren sollen. Die anderen funktionellen Gruppen müssen zwischenzeitlich durch Schutzgruppen blockiert werden. Zum Schluss müssen die Schutzgruppen ohne Gefährdung der neu gebildeten Internucleotidbindung wieder abgetrennt werden. Damit immer das jeweils richtige Nucleotid angebaut wird, wird die wachsende Kette an der Oberfläche eines unlöslichen Trägermaterials fixiert (Festphase).

Die in Abb. 34.15 dargestellte **Phosphoramidit-Methode** zur DNA-Synthese ist ein Musterbeispiel für die Optimierung eines organisch-chemischen Syntheseweges durch spezielle Reagenzien und Reaktionsbedingungen. Durch viele Versuche wurde ermittelt, welche Schutzgruppen unter welchen Bedingungen zum Erfolg führen. Die Synthese beginnt mit der kovalenten Verknüpfung der

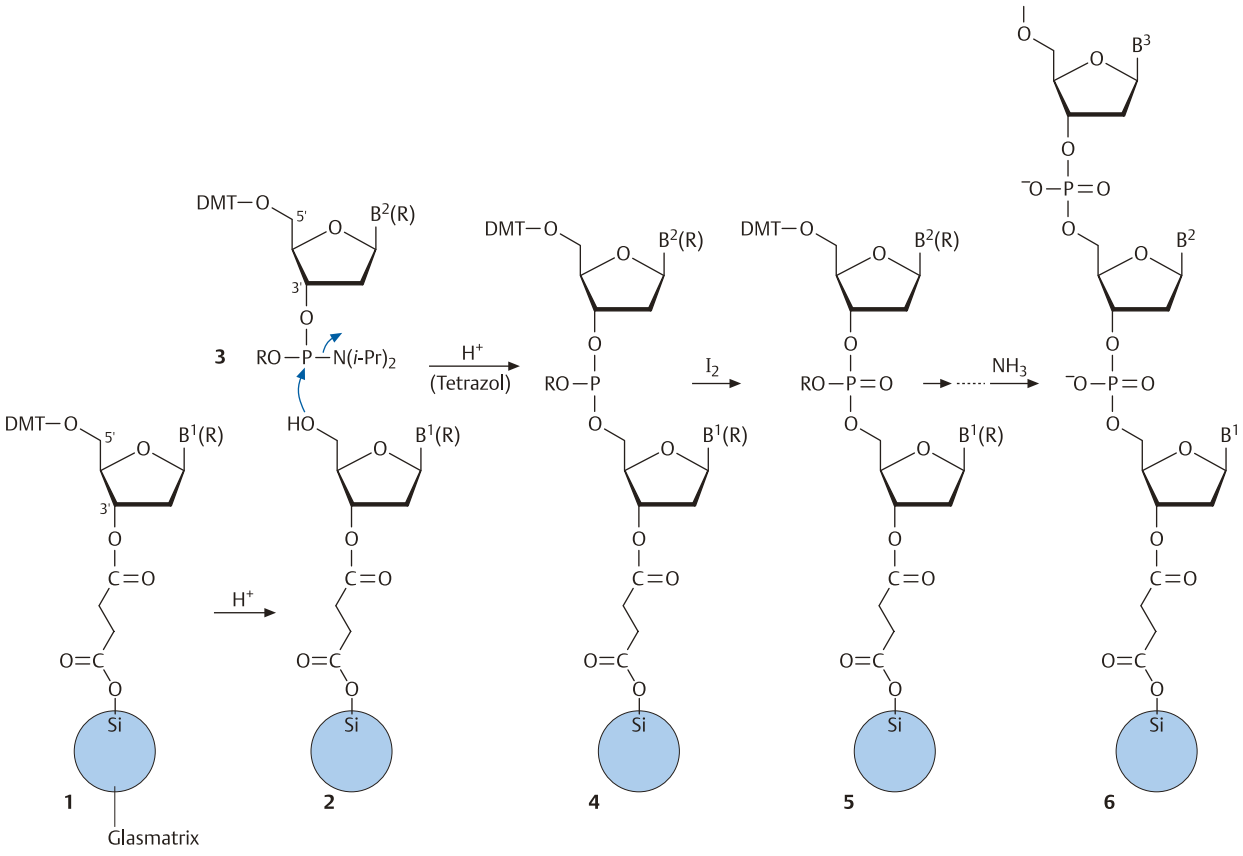
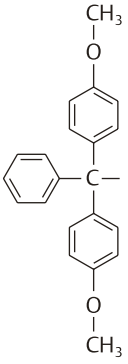


Abb. 34.15 Reaktionsschritte zum Aufbau einer Oligonucleotid-Kette aus *n* + 2 Nucleotiden. Das terminale Nucleosid ist als Ester über eine Alkyl-Kette als Abstandshalter (Spacer) an poröses Glas gebunden. B^1, B^2, ...: Purin- oder Pyrimidinbasen; DMT: Dimethoxytrityl; *i*-Pr: Isopropyl; R: weitere Schutzgruppen (Benzoyl, Cyanoethyl u. a.).

3′-OH-Gruppe des ersten Nucleosid-Moleküls über eine Esterbindung an die Festphase. Die Festphase besteht aus porösen Glaspartikeln, auf deren Oberfläche eine Carbonsäure kovalent an das Silicat-Gerüst des Glases gebunden ist.

Die zunächst mit einer säurelabilen Dimethoxytrityl-Schutzgruppe (DMT) in Etherbindung versehene 5′-OH-Gruppe (**1**) wird freigesetzt (**2**). Zur Ankondensation des ersten Nucleotids dient ein voll geschütztes Vorläufermolekül, für Desoxyadenosinphosphat beispielsweise 6-*N*-Benzoyl-5′-*O*-dimethoxytrityl-3′-(*O*-cyanoethyl-*N*-diisopropyl)phosphoramidit (**3**). Dies ist ein Derivat der phosphorigen Säure, nicht der Phosphorsäure, mit einer Diisopropylamino-Gruppe. Unter Katalyse mit Tetrazol (s. S. 538; schwache Säure) erfolgt die Umsetzung zum Triester der phosphorigen Säure (**4**). Dieser wird mit Iod-Lösung zum stabileren Phosphorsäuretriester (**5**) oxidiert. In einer weiteren Reaktion (nicht gezeigt) blockiert man restliche nicht umgesetzte OH-Gruppen, so dass sie im nächsten Kondensationsschritt nicht stören. Das folgende Nucleotid wird ankondensiert und so die Kette durch Wiederholung aller Schritte von 3′ nach 5′ verlängert. Nach jedem Syntheseschritt lassen sich Reagenzien und nicht umgesetztes Ausgangsmaterial abfiltrieren, während die wachsende Oligonucleotid-Kette am unlöslichen Träger gebunden bleibt. Zum Schluss werden alle Schutzgruppen alkalisch mit Ammoniak abgespalten, das Produkt (**6**) von der Glasmatrix hydrolytisch getrennt und chromatographisch oder elektrophoretisch gereinigt.



Dimethoxytrityl-Schutzgruppe
(DMT; 4,4'-Dimethoxy-triphenylmethyl)

34.10 Enzyme und Coenzyme

Enzyme gehören zu einer besonders wichtigen Gruppe von Proteinen. Sie wirken als biochemische Katalysatoren und sind an fast allen Stoffwechselreaktionen beteiligt. Eine lebende Zelle enthält mehrere tausend Enzyme. Diese große Zahl wird benötigt, weil die Aktivität der Enzyme sehr **spezifisch** ist; manche katalysieren nur eine bestimmte Reaktion einer ganz bestimmten Verbindung. Zum Beispiel gibt es Enzyme, welche nur die Hydrolyse einer ganz definierten Peptid-Bindung, d. h. an einer ganz genau definierten Aminosäure katalysieren.

Einige Enzyme wirken **stereospezifisch**, indem sie zum Beispiel nur auf L-Aminosäuren und nicht auf D-Aminosäuren oder indem sie nur auf β- und nicht auf α-Verknüpfungen von Glucose-Einheiten wirken.

Enzyme sind sehr wirkungsvolle Katalysatoren. Die Umsatzzahl eines Enzyms gibt die Stoffmenge eines Reaktanden an, die von einem Mol Enzym in einer Minute umgesetzt wird. Die Umsatzzahlen reichen bis 10^5 mol/min, und daher werden in einer Zelle nur sehr kleine Enzym-Konzentrationen benötigt. Die Wirkung ist stark temperatur- und *p*H-abhängig. Bei *p*H ≈ 7 und Körpertemperatur ablaufende, enzymkatalysierte Reaktionen laufen sehr viel schneller ab, als vergleichbare Reaktionen ohne Mitwirkung von Enzymen.

Bei der Nomenklatur der Enzyme wird, außer bei einigen altbekannten Enzymen, die Art der katalysierten Reaktion bezeichnet und die Endung *-ase* angehängt. Es werden sechs Hauptklassen von Enzymen unterschieden (Tab. 34.4). Jede dieser Hauptklassen ist weiter unterteilt.

Das **Substrat** eines Enzyms ist jene Verbindung, auf die es wirkt. Wenn wir mit E ein Enzym, mit Su ein Substrat und mit Prod das Produkt einer Reaktion bezeichnen, so läuft der Prozess nach nebenstehendem Schema ab.

$$E + Su \rightleftarrows ESu \rightarrow E + Prod$$

ESu wird durch Anlagerung des Substrats an das Enzym gebildet und kann als aktivierter Komplex angesehen werden. Durch seine Bildung wird die Aktivierungsenergie für die abzulaufende Reaktion beträchtlich erniedrigt (vgl. Abschnitt 16.8, S. 262). Enzyme wirken als Oberflächenkatalysatoren. Sie sind globulare Proteine mit erheblich größerer Molekülstruktur als die Substrate, auf die sie einwirken. Die Reaktion findet an einem **aktiven Zentrum** auf der Oberfläche des Enzym-Moleküls statt. Das Substrat wird am aktiven Zentrum durch Wasserstoff-Brücken, Ionen-Anziehung, Dispersionskräfte und manchmal auch durch kovalente Wechselwirkungen gebunden.

Das aktive Zentrum hat die räumliche Gestalt einer Rinne oder Spalte, die exakt der Gestalt des Substrats angepasst ist. Durch die Bindung des Substrats werden in diesem bestimmte Bindungen polarisiert und geschwächt, wodurch die gewünschte Reaktion in Gang gesetzt wird. Nach der Reaktion werden die Produkte abgelöst und ein neues Substrat-Molekül kann gebunden werden.

Nach der Enzym-Kommission (EC) der Internationalen Union für Biochemie werden Enzyme mit EC und einer vierstelligen Zahl bezeichnet, z. B. EC 2.3.1.16. Die erste Ziffer bezeichnet die Hauptklasse (z. B. Transferase), die folgenden zwei Ziffern eine weitere Grob- und Feinunterteilung und schließlich eine laufende Nummer.

Tab. 34.4 Die sechs Hauptklassen von Enzymen

Klasse	Art der katalysierten Reaktion	Beispiel	wichtige Kofaktoren
1. Oxidoreduktasen	Oxidation–Reduktion	Lactat-Dehydrogenase	NAD^+, $NADP^+$, Häm, Ubichinon
2. Transferasen	Übertragung von Molekülteilen	DNA-Polymerase	CoA, ATP, ADP, AMP
3. Hydrolasen	Bindungsspaltung durch Hydrolyse	α-Glucosidase	Mg^{2+}, Zn^{2+}
4. Lyasen	Bindungen knüpfen oder spalten ohne Redox-Reaktion oder Hydrolyse	ATP-Citrat-Lyase	Pyridoxalphosphat
5. Isomerasen	Isomerisierungen	Retinal-Isomerase	Cobalamin (Vitamin B_{12}-Coenzym)
6. Ligasen	Verknüpfung von Molekülen unter Energiezufuhr durch ATP-Hydrolyse	Acetat-CoA-Ligase	Biotin, ATP

Enzyme wirken spezifisch, weil ihre aktiven Zentren maßgeschneidert sind um die Moleküle eines spezifischen Substrats oder einer Substratgruppe aufzunehmen. Auch die stereochemische Spezifität ist so zu erklären; ein aktives Zentrum kann zum Beispiel „linkshändig“ sein und nur L-, aber keine D-Formen aufnehmen.

Obwohl die Reaktion nur an einem kleinen Teil der Oberfläche des Enzym-Moleküls stattfindet, ist auch der Rest des Moleküls von Bedeutung. Die Windungen seiner Proteinkette müssen insgesamt für die richtige Gestalt des aktiven Zentrums sorgen.

Die Kinetik von enzymatisch katalysierten Reaktionen hängt davon ab, inwieweit das aktive Zentrum mit Substrat-Molekülen belegt ist. Häufig ist die Reaktionsgeschwindigkeit anfangs proportional zur Konzentration des Substrats, nähert sich dann aber asymptotisch einem Maximalwert, der bei Sättigung des aktiven Zentrums gilt (Abb. 34.16). Wenn diese erreicht ist, kann ein neues Substrat-Molekül erst dann aufgenommen werden, wenn ein Produkt-Molekül Platz gemacht hat.

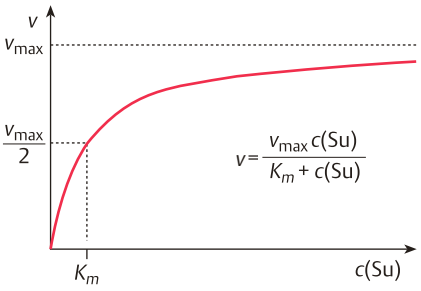


Abb. 34.16 Kinetik einer Enzym-katalysierten Reaktion (Michaelis-Menten-Kurve). K_m = Michaelis-Konstante (= Maß für die Bindungsstärke E—Su; je kleiner K_m, desto stärker die Bindung); v_{max} = maximale Reaktionsgeschwindigkeit bei Sättigung (proportional zur Umsatzzahl).

Die Wirkung von Enzymen kann auf verschiedenen Wegen gehemmt werden. Ein **Inhibitor** ist eine Verbindung, die sich an das aktive Zentrum eines Enzyms bindet und damit die Funktion des Enzyms blockiert. Bei der *kompetitiven Hemmung* verbinden sich Enzym (E) und Inhibitor (Ih) reversibel; die Verknüpfung des Enzyms mit dem Substrat ist ebenfalls reversibel.

Die Konzentrationen von Ih und Su bestimmen die Mengen des gebildeten EIh und ESu. Da die gewünschte Reaktion von der ESu-Bildung abhängt, kann sie durch hohe Konzentrationen von Ih verzögert oder ganz unterdrückt werden.

E + Ih ⇄ EIh
E + Su ⇄ ESu

Das Produkt einer Reaktion kann als Inhibitor wirken. Die *Produkt-Hemmung* ist von Bedeutung, da mit ihr kontrolliert wird, in welchem Ausmaß eine Reaktion in einer Zelle abläuft. In dem Maße, wie die Konzentration eines Reaktionsproduktes zunimmt, wird die Reaktion durch Produkt-Hemmung verzögert. Auf diese Weise wird eine unerwünscht hohe Ansammlung des Reaktionsproduktes in der Zelle verhindert.

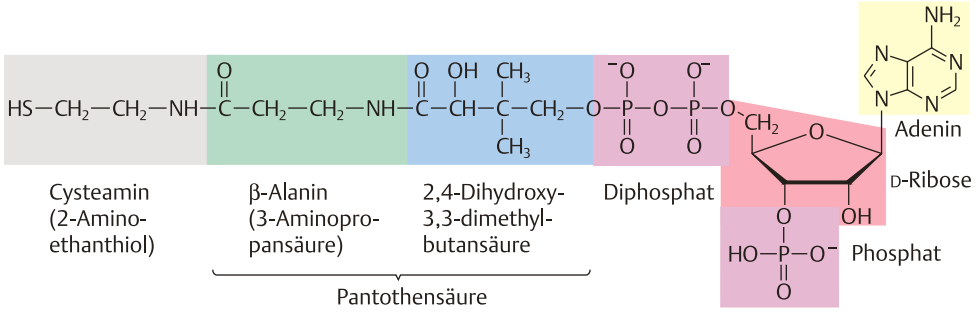
Wenn eine Reaktion über mehrere Schritte abläuft, A → B → C → D, so kann die gesamte Sequenz kontrolliert werden, wenn ein Produkt des letzten Schrittes (D) einen vorausgehenden Schritt verzögert. Diese *Rückkopplungshemmung* („feedback“) dient ebenfalls zur Kontrolle der gebildeten Stoffmengen in einer Zelle.

Wenn sich ein Inhibitor irreversibel mit einem Enzym verbindet (E + Ih → EIh), dann kann das Substrat nicht mehr an das aktive Zentrum gelangen. Nach dieser Art der *nichtkompetitiven Hemmung* wirken viele Giftstoffe, indem sie lebenswichtige Enzym-Reaktionen unterdrücken.

Einige Medikamente sind kompetitive oder nichtkompetitive Inhibitoren. Penicillin wirkt zum Beispiel nichtkompetitiv, indem es sich an ein bakterielles Enzym bindet, das die Quervernetzung der Zellwände katalysiert. Viele Insekten- und Unkrautvernichtungsmittel wirken ebenfalls durch ihre Inhibitor-Wirkung auf enzymatische Reaktionen.

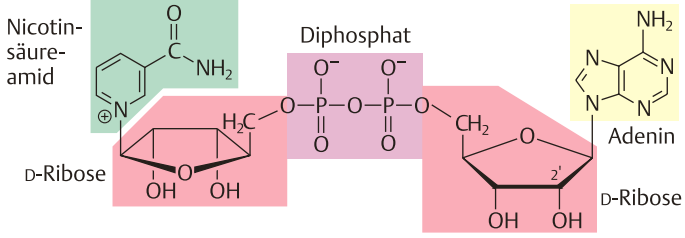
Die meisten Enzyme sind *komplexe Proteine* (Proteide), d. h. sie enthalten neben einem Protein-Bestandteil auch nichtproteinische Bestandteile (Cofaktoren). Wenn der Cofaktor fest gebunden ist, nennt man ihn **prosthetische Gruppe**; kann er leicht abgetrennt werden, so heißt er **Coenzym**. Weder ein Cofaktor allein noch der Protein-Teil allein ist katalytisch aktiv; manche Coenzyme können aber an verschiedenen Enzymen beteiligt sein. Die Funktion der Coenzyme ist die Übertragung von bestimmten Atomen oder Atomgruppen. Für die Funktion mancher Enzyme ist die Anwesenheit bestimmter komplex gebundener Metall-Ionen notwendig (z. B. Mg^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}).

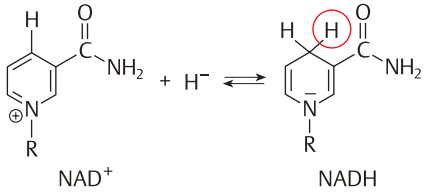
Zu den wichtigsten Coenzymen, die an vielerlei Enzymen beteiligt sind, gehört das **Coenzym A** (CoA–SH):



Coenzym A spielt eine Schlüsselrolle beim Fett- und Kohlenhydrat-Stoffwechsel und bei der Biosynthese der Terpene und Steroide. Es kann sich mit seiner SH-Gruppe mit Carbonsäuren verbinden, insbesondere mit Essigsäure, und wirkt dabei als Überträger der Acetyl-Gruppe („aktivierte Essigsäure" = Acetyl-Coenzym A, $H_3C{-}CO{-}S{-}CoA$, vgl. S. 560).

Die folgend behandelten Coenzyme spielen eine wichtige Rolle beim **Energiehaushalt** im Organismus. Eines ist das *Nicotinamid-adenindinucleotid* (**NAD**$^+$):





Die Hydroxy-Gruppe am Atom C-2′ der rechten Ribose-Gruppe kann noch mit einem Molekül Phosphorsäure verestert sein, das ist dann Nicotinamid-adenindinucleotid-phosphat (**NADP**$^+$). NAD^+ und $NADP^+$ spielen bei biochemischen Redoxprozessen eine Rolle; sie können leicht und reversibel zu den hydrierten Verbindungen NADH bzw. NADPH reduziert werden; sie wirken als Überträger von Wasserstoff. Die Reduktion erfolgt am Nicotinsäureamid. NADH und NADPH sind die wichtigsten Reduktionsmittel bei Biosynthesen.

Die Pantothensäure im Coenzym A und das Nicotinsäureamid im NAD^+ und $NADP^+$ können vom tierischen Organismus nicht oder nicht effektiv genug synthetisiert werden, sie müssen mit der Nahrung zugeführt werden; beide gehören somit zu den Vitaminen (vgl. S. 568).

Glycolyse:

$$C_6H_{12}O_6 + 2\,NAD^+ \rightarrow 2\,\underset{\text{Pyruvat}}{CH_3{-}CO{-}CO_2^-} + 2\,NADH + 4\,H^+$$

Oxidation von Pyruvat (vereinfacht):

$$CH_3{-}CO{-}CO_2^- + CoA{-}SH + NAD^+ \rightarrow CH_3{-}CO{-}S{-}CoA + CO_2 + NADH$$

$$CH_3{-}CO{-}S{-}CoA + 4\,NAD^+ + 3\,H_2O \rightarrow CoA{-}SH + 2\,CO_2 + 4\,NADH + 4\,H^+$$

NADH entsteht neben Pyruvat bei der **Glycolyse** von Glucose, welche der erste Schritt beim Glucose-Abbau im Organismus und bei der alkoholischen Gärung ist. Außerdem erfolgt die Reduktion von NAD^+ zu NADH in den **Mitochondrien**. Das sind von zwei Membranen umschlossene Organellen, von denen ca. 2000 in fast jeder Zelle vorkommen; sie machen etwa 25 % des Zellvolumens aus. Sie werden als Kraftwerke der Zelle bezeichnet, weil dort die wesentlichen Reaktionen zur Energieumwandlung stattfinden. Zunächst wird in einer Folge von sechs Reaktionsschritten Pyruvat oxydiert unter Bildung von Acetyl-CoA (aktivierte Essigsäure) und CO_2; dabei wird NAD^+ zu NADH reduziert. In einer anschließenden, komplizierten Reaktionsfolge (dem *Citrat-Cyclus*) wird die Acetyl-Gruppe des Acetyl-CoA zu CO_2 oxidiert und weiteres NAD^+ reduziert.

Das ebenfalls in den Mitochondrien vorkommende **Cytochrom c** hat, wie auch **Hämoglobin**, die **Häm-Gruppe** als prosthetische Gruppe (s. S. 570). Sie ist durch Koordination des zentralen Eisen-Atoms an ein N-Atom aus einer Histidin-Gruppe an das Protein gebunden (Abb. 34.8, S. 575). Im Hämoglobin

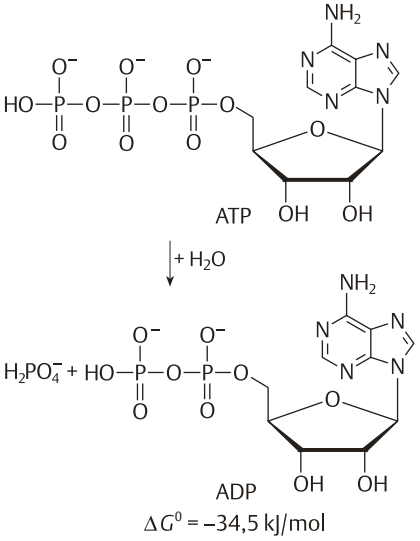
wird an die sechste Koordinationsstelle des Eisen-Atoms (ohne Oxidation des Fe^{2+}) reversibel ein O_2-Molekül gebunden, abhängig vom O_2-Partialdruck. Hämoglobin nimmt in der Lunge Sauerstoff auf und dient dem Sauerstofftransport im Blut. Cytochrom c wirkt dagegen durch Wechsel $Fe^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+}$ als Elektronentransport-Protein. Es übernimmt Elektronen von NADH und reduziert am Ende der „Atmungskette" O_2 zu Wasser. Die dabei freigesetzte Energie wird genutzt, um H^+-Ionen vom Innenraum des Mitochondriums in den Zwischenmembranraum zu transportieren, wodurch ein H^+-Konzentrationsgefälle und ein elektrochemisches Potenzial aufgebaut werden.

$$NADH + \tfrac{1}{2}O_2 + H^+ \rightarrow H_2O + NAD^+$$
$$\Delta G' = -220\ kJ/mol$$

Ribulosebisphosphat-Carboxylase-Oxygenase (RubisCO) ist das Enzym, das die Kohlendioxid-Fixierung bei der Photosynthese katalysiert. Es ist Hauptbestandteil in Blättern und ist das Protein mit der vermutlich größten Verbreitung auf der Erde.

Phosphotransferasen sind Enzyme, die Phosphat- oder Diphosphat-Gruppen von einem Molekül auf ein anderes übertragen. Ihre Coenzyme sind **Adenosintriphosphat** (**ATP**, vgl. S. 576), **Adenosindiphosphat** (**ADP**) und **Adenosinmonophosphat** (**AMP**).

Dem ATP kommt eine besondere Bedeutung zu, weil es ein energiereiches Molekül ist. Die freie Reaktionsenthalpie für die Hydrolyse von ATP zu ADP unter Standard-Bedingungen beträgt $\Delta G^0 = -34{,}5$ kJ/mol. Unter physiologischen Bedingungen (*p*H-Wert, kleine Konzentrationen, die Triphosphat-Gruppe von ATP als Chelat an Mg^{2+} gebunden u. a.) ist der Betrag größer. Freie Reaktionsenthalpien unter physiologischen Bedingungen werden mit $\Delta G'$ bezeichnet. Die freie Reaktionsenthalpie steht zur Verfügung, um chemische oder mechanische Arbeit zu leisten.



Die Bildung von ATP erfolgt in den Mitochondrien mit Hilfe von ATP-Synthase. Dieses Enzym besitzt einen H^+-Ionenkanal, der durch die innere Mitochondrien-Membran reicht. Die für die Reaktion $ADP + H_2PO_4^- \rightarrow ATP + H_2O$ benötigte Energie wird durch Abbau des elektrochemischen Potenzials aufgebracht. Insgesamt werden durch die Oxidation von 1 mol Glucose ca. 32 mol ATP aufgebaut. Da bei der Verbrennung von einem Mol Glucose 2870 kJ freigesetzt werden, können unter Standard-Bedingungen $(32 \cdot 34{,}5/2870) \cdot 100 = 38\,\%$ dieser Energie in Form von ATP gespeichert werden, der Rest wird als Wärme abgegeben. Unter physiologischen Bedingungen liegt der Anteil der nutzbaren Energie über 38 %. Der Aufbau biochemischer Verbindungen erfordert ebenso wie die Muskelarbeit Energiezufuhr. Die Energie wird durch Hydrolyse von ATP zur Verfügung gestellt. Im menschlichen Organismus wird täglich eine Menge von ca. 120 mol ATP (ca. 60 kg) aufgebaut und wieder hydrolysiert.

34.11 Schlussbemerkung: Biochemie und Chemie

Die in diesem Kapitel erwähnten Naturstoffe sind wohldefinierte chemische Substanzen, und die biochemischen Prozesse in Lebewesen befolgen selbstverständlich chemische Gesetze. Zugleich sind aber einige wesentliche Punkte offensichtlich, in denen sich die Vorgänge im wässrigen Milieu lebender Zellen („*in vivo*") von denen rein chemischer Systeme („*in vitro*") unterscheiden:

- Durch Enzym-Katalyse werden biochemische Reaktionen stark *beschleunigt* und laufen für bestimmte Reaktionen und Substrate *spezifisch* ab.
- Durch hydrophobe Membranen, die die Zelle in Reaktionsräume (Kompartimente) unterteilen, werden Konzentrationsgradienten und *Ungleichgewichte* aufrechterhalten und die sehr vielen reaktiven Molekülspezies werden daran gehindert, spontan bis zum thermodynamischen Gleichgewicht miteinander zu reagieren (das geschieht erst mit dem Zelltod).

- Durch die Bildung und Existenz zahlreicher regulatorisch wirksamer Substanzen (Hormone, Enzyminhibitoren u.v. a.m.) kann der Stoffwechsel in den Zellen in weiten Grenzen den wechselnden, oft durch die Umwelt diktierten äußeren Bedingungen und den Bedürfnissen des Organismus angepasst werden („*Signaltransduktion*").
- Durch die makromolekulare Struktur und die darauf beruhende Funktion der Nucleinsäuren existiert in den Organismen gespeicherte *Information* und ein Informationsfluss innerhalb der Zellen und zur nächsten Generation.

Wenn man bedenkt, dass ein Bakterium etwa $5 \cdot 10^3$ und das menschliche Genom ca. $2{,}2 \cdot 10^4$ Gene besitzt, wird die außerordentliche Vielfalt der auf engstem Raum nebeneinander existierenden Genprodukte und die große Zahl zwischen ihnen möglicher molekularer Wechselwirkungen plausibel. Biochemie und Molekularbiologie nähern sich heute in günstigen Fällen – etwa für Hefezellen – einem Kenntnisstand, in dem vielleicht die Hälfte aller molekularen Vorgänge verständlich und nachvollziehbar wird.

Übungsaufgaben

(Lösungen s. S. 661)

34.1 Zeichnen Sie die Haworth-Formeln der Disaccharide:
a. β-Cellobiose = 4-*O*-(β-D-Glucopyranosyl)-β-D-glucopyranose
b. α-Trehalose = α-D-Glucopyranosyl-α-D-glucopyranosid

34.2 Zeigen die in Aufgabe 34.1 genannten Disaccharide die typischen Aldehyd-Reaktionen?

34.3 Der Zucker Fructose dient als primäres Substrat der energieliefernden Glykolyse im Stoffwechsel. Das Fructose-Molekül wird dabei zuerst in zwei Triose-Moleküle gespalten. Diese Reaktion verläuft als Umkehr einer Aldol-Addition (vgl. Abschnitt 32.5, S. 524) mit dem Enzym Aldolase. Formulieren Sie die Reaktion und die Struktur der Spaltprodukte.

34.4 Zeichnen Sie die Konstitutionsformeln für die Triglyceride aus 1 mol Glycerin und:
a. 3 mol Linolensäure
b. 1 mol Laurin-, 1 mol Palmitin- und 1 mol Linolsäure

34.5 Zeichnen Sie die Konstitutionsformel für das Phospholipid, das aus Serin, Glycerin, Ölsäure und Stearinsäure aufgebaut ist.

34.6 Den Redoxzustand der Nicotinamid-adenin-dinucleotide (Abschnitt 34.10) bestimmt man photometrisch. Die reduzierte Form hat eine intensive Lichtabsorption im ultravioletten Spektralbereich bei 340 nm, das oxidierte Coenzym dagegen nicht. Erklären Sie den Unterschied anhand der Nicotinamid-Teilstrukturen der Moleküle.

34.7 Zeichnen Sie die Konstitutionsformeln für die Oligopeptide, die den folgenden Kurzformeln entsprechen:
a. Gly-Cys-Val
b. Ala-Met-Ser
c. Phe-Ile-Leu-Lys

34.8 Geben Sie je eine mögliche Nucleotidsequenz an, die in einer mRNA für die in Aufgabe 34.7 genannten Peptid-Sequenzen eines Proteins codiert.

34.9 Was ist der Unterschied zwischen einer α-Helix und einer Doppelhelix?

34.10 Proinsulin wird als Vorstufe des Hormons Insulin in der Bauchspeicheldrüse gebildet. Es ist mit 86 Aminosäuren eines der kleinsten physiologisch aktiven Proteine. Aus wie viel Nucleotiden muss Proinsulin-mRNA mindestens bestehen? Welche relative Molekülmasse wird die mRNA aufweisen, wenn man M_r = 320 als mittlere relative Molekülmasse eines Ribonucleotids annimmt? (Tatsächlich ist die Molekülmasse höher, weil regulatorische Nucleotidsequenzen am Anfang und Ende der mRNA hinzukommen).

34.11 Das mRNA-Codon für Methionin hat die Basenfolge AUG. Welche Basenfolge hat das Anticodon der zugehörigen tRNA? Welche Basenfolge in jedem der beiden DNA-Stränge führt zur entsprechenden Codierung in der mRNA?

34.12 Welchen Massenanteil Phosphor enthält eine durchschnittlich zusammengesetzte DNA? Nehmen Sie gleiche Anteile der vier Desoxyribonucleotide an.

34.13 Die alkoholische Gärung ist ein exothermer Vorgang mit einer freien Enthalpie von $\Delta G \approx -235$ kJ pro Mol Glucose. Wie viel Mol ATP könnten damit maximal zur Speicherung von chemischer Energie aufgebaut werden? Tatsächlich werden nur zwei Mol ATP pro Mol Glucose aufgebaut; wie viel der verfügbaren Energie wird als Wärme „verschenkt"?

35 Kernchemie

Zusammenfassung

Jeder spezifische Atomkern, *Nuclid* genannt, hat eine charakteristische Ordnungszahl *Z* und Massenzahl *A*. Nur bestimmte Kombinationen von *Nucleonen* (Protonen und Neutronen) sind stabil. Punkte, die diese Kombinationen repräsentieren, fallen in eine *Stabilitätszone* in einem Diagramm, in dem die Neutronenzahl gegen die Protonenzahl aufgetragen ist.

Instabile Nuclide erleiden einen *radioaktiven Zerfall:* Beim α-*Zerfall* werden α-Teilchen ($^4_2$He-Kerne) ausgestoßen. γ-*Strahlung* besteht aus elektromagnetischer Strahlung mit sehr kurzer Wellenlänge; sie wird emittiert, wenn ein Kern aus einem angeregten Zustand in den Grundzustand übergeht und ist häufig Begleiter anderer Zerfallsprozesse. Beim β^--*Zerfall* werden Elektronen aus dem Kern emittiert, wobei ein Neutron in ein Proton umgewandelt wird. Beim β^+-*Zerfall* werden Positronen (positive Elektronen) emittiert und ein Proton wird in ein Neutron umgewandelt. *Elektronen-Einfang* ist ein Vorgang, bei dem ein Orbital-Elektron vom Kern eingefangen wird, wobei ein Proton in ein Neutron umgewandelt wird; Röntgenstrahlen werden erzeugt, wenn äußere Elektronen auf den freigewordenen Orbitalplatz fallen. Bei der *spontanen Kernspaltung* zerfällt ein schwerer Kern in zwei leichtere Kerne und einige Neutronen.

Bei all diesen radioaktiven Vorgängen ist die Summe der Massen aller Produkte geringer als die Masse des Ausgangsmaterials. Die Massendifferenz entspricht gemäß der Einstein-Beziehung

$$\Delta E = \Delta m c^2$$

der freigesetzten Energie. Die bei Kernreaktionen umgesetzten Energiebeträge sind erheblich höher als bei chemischen Reaktionen.

Zur Messung ionisierender Strahlen dienen *Szintillationszähler, Geiger-Müller-Zähler* und *Nebelkammern*. Die radioaktive *Zerfallsgeschwindigkeit* verläuft nach einem Geschwindigkeitsgesetz *erster Ordnung*. Die *Halbwertszeit* ist die Zeit, in der die Hälfte einer Probe zerfällt; sie ist für jedes Nuclid eine Konstante. Die Kenntnis der Halbwertszeit des Nuclids $^{14}_6$C ermöglicht die Altersbestimmung von kohlenstoffhaltigen Objekten. Die *Aktivität* einer radioaktiven Quelle ist die Strahlungsmenge, die sie pro Zeiteinheit abgibt.

Radioaktive Strahlen verursachen *biologische Effekte*, indem sie das Zerbrechen von Molekülen in den Zellen bewirken. Für die biologische Wirkung ist die vom Körper absorbierte *Äquivalentdosis* maßgeblich; sie ist das Produkt aus der absorbierten Energiedosis mit dem von der Strahlungsart abhängigen Strahlungs-Wichtungsfaktor.

Oft ist das nach einem radioaktiven Zerfallsvorgang entstandene Nuclid selbst radioaktiv und zerfällt weiter. Die Folge solcher Zerfallsprozesse ergibt eine *radioaktive Zerfallsreihe*. Man kennt natürlich vorkommende Zerfallsreihen und zahlreiche weitere mit künstlich hergestellten Nucliden. Mit Hilfe der Zerfallsreihen sind *geologische Altersbestimmungen* möglich.

Durch Beschuss von Atomkernen mit nuklearen Projektilen wie Protonen, Neutronen, Deuteronen, α-Teilchen oder Ionen können *Kernumwandlungen* ausgelöst werden. Geladene Teilchen als Projektile können mit einem *Teilchenbeschleuniger* wie dem Linearbeschleuniger auf die notwendige Geschwindigkeit gebracht werden. Viele radioaktive Isotope von natürlich vorkommenden Elementen und die *Transurane* wurden durch solche Beschussreaktionen hergestellt.

Die Summe der Massen der einzelnen Bauteile eines Atoms ist größer als die Masse des Atoms. Die Differenz, der *Massendefekt*, entspricht der *Kernbindungsenergie*. Aus den Kernbindungsenergien folgt, dass bei der Spaltung von schweren Kernen und bei der Verschmelzung (*Kernfusion*) von sehr leichten Kernen Energie freigesetzt wird.

Übersicht

35.1 Der Atomkern · *590*
35.2 Kernreaktionen · *591*
35.3 Radioaktivität · *592*
35.4 Messung der Radioaktivität · *595*
35.5 Die radioaktive Zerfallsgeschwindigkeit · *596*
35.6 Biologische Effekte der Radioaktivität · *599*
35.7 Radioaktive Zerfallsreihen · *601*
35.8 Künstliche Kernumwandlungen · *603*
35.9 Kernspaltung · *605*
35.10 Kernfusion · *609*
35.11 Verwendung von radioaktiven Nucliden · *610*

Übungsaufgaben · *613*

Schlüsselworte (s. Glossar)

Nucleon
Nuclid
Zone der Stabilität

α-Zerfall
γ-Strahlen
β-Zerfall (β^-, β^+)

Neutrino
Positron
Elektronen-Einfang
Antiteilchen

Szintillationszähler
Geiger-Müller-Zähler
Nebelkammer

Halbwertszeit
Aktivität
Zerfallskonstante
Altersbestimmung mit ^{14}C

Becquerel
Absorbierte Energiedosis
Dosisleistung
Strahlungsexposition

Äquivalentdosis
Gray
Sievert

Radioaktive Zerfallsreihe
Geologische Altersbestimmung

Linearbeschleuniger
Cyclotron
Langsame (thermische) Neutronen
Schnelle Neutronen
Neutroneneinfang

Kernumwandlung
Teilchen-Teilchen-Reaktion
Transurane

Kernbindungsenergie
Massendefekt
Kernspaltung
Kritische Masse

Kernreaktor
Moderator
Kontrollstäbe

Kernfusion
Thermonukleare Reaktion
Plasma

Radioaktive Markierung
Aktivierungsanalyse

Die *Kernspaltung* kann bei schweren Kernen durch Beschuss mit Neutronen ausgelöst werden. Die dabei frei werdenden Neutronen können weitere Kernspaltungen induzieren und so eine Kettenreaktion in Gang bringen. Die Kettenreaktion setzt sich fort, wenn mindestens die *kritische Masse* des spaltbaren Materials vorhanden ist. Die kontrollierte Kernspaltung wird in Kernreaktoren durchgeführt. Um eine *Kernfusion* zuwege zu bringen, sind extrem hohe Temperaturen notwendig. Der Brennstoff liegt dabei als *Plasma* vor, dessen Handhabung noch nicht gelöst ist.

Radioaktive Nuclide finden vielfach Anwendung in Technik, Medizin und Forschung. Da ihre Strahlung leicht messbar ist, dienen sie zur *radioaktiven Markierung* von Molekülen.

Normale chemische Reaktionen laufen über Änderungen der Elektronenstruktur von Atomen, Molekülen und Ionen ab. Bei diesen Reaktionen spielt der Atomkern nur insoweit eine Rolle, als er die Elektronen beeinflusst. Änderungen können jedoch auch den Atomkern selbst betreffen; dies ist Gegenstand der Kernchemie.

1896 entdeckte Henri Becquerel, dass Kalium-Uran-Sulfat unsichtbare Strahlen emittiert, die auf einer vor Licht geschützten photographischen Platte eine Schwärzung hervorrufen. Er identifizierte das Uran als die Quelle der Strahlung. Weitere **radioaktive** Elemente, die Strahlen gleicher Art aussenden, wurden danach entdeckt, vor allem durch Marie und Pierre Curie. Die Natur der Strahlung wurde in erster Linie von Ernest Rutherford aufgeklärt. Die Strahlung, die von radioaktiven Substanzen abgegeben wird, rührt von Umwandlungen in den Atomkernen her.

35.1 Der Atomkern

Wie im Abschnitt 2.6 (S. 37) dargelegt, besteht ein Atomkern aus einer Zahl A von Nucleonen, nämlich aus Z Protonen und $A - Z$ Neutronen. Wenn man sich auf ein spezielles Atom mit der Ordnungszahl Z und der Massenzahl A bezieht, spricht man auch von einem **Nuclid**.

Die Radien der Atomkerne liegen im Bereich von 1 bis 8 fm (1 Femtometer = 10^{-15} m), wobei das Volumen des Atomkerns ungefähr proportional zu seiner Masse ist. Die Dichte des Atomkerns ist außerordentlich hoch; sie beträgt für alle Atome etwa 10^{14} g/cm^3.

Die Kraft, welche die Nucleonen im Kern zusammenhält, wird die **starke Kernkraft** genannt. Sie ist stärker als die elektrostatische Abstoßung zwischen den Protonen, hat jedoch im Gegensatz zu dieser eine nur kleine Reichweite.

Max-Planck-Gesellschaft

Marie Curie
* 1867 Warschau
† 1934 Passy/Savoyen

Max-Planck-Gesellschaft

Pierre Curie
* 1859 Paris
† 1906 Paris

Weil mit zunehmender Anzahl von Protonen die elektrostatische Abstoßung immer größer wird, die starke Kraft aber nur zwischen nahe beieinanderliegenden Nucleonen wirksam ist, kann ein Atomkern nicht beliebig groß sein. Die Situation ist ähnlich wie bei einem Agglomerat von positiv geladenen Kugeln, die eine klebrige Oberfläche haben: der Klebstoff (Anziehungskraft mit kurzer Reichweite) hält nur sich direkt berührende Kugeln zusammen; ab einer bestimmten Anzahl von Kugeln ist die elektrostatische Abstoßungskraft, die auf eine an der Oberfläche befindliche Kugel wirkt, größer als die Kraftwirkung des Klebstoffs; die Kugel wird aus dem Agglomerat geschleudert. Die Stabilität des Agglomerates kann erhöht werden, wenn die positive Ladung durch Zugabe von ebenfalls klebrigen, aber ungeladenen Kugeln verdünnt wird.

Das Modell der klebrigen Kugeln ist zu einfach, um die tatsächlichen Verhältnisse in einem Atomkern zu erfassen. Richtig ist jedoch, dass Atomkerne ab einer bestimmten Größe instabil sind und dass zur Stabilisierung Neutronen notwendig sind. Allerdings sind Atome mit zu vielen Neutronen ebenfalls instabil. Die Natur der starken Kraft wird in der Kernphysik mit Hilfe von speziellen Partikeln, den *Gluonen* („Klebeteilchen“) beschrieben.

In Abb. 35.1 ist die Zahl der Neutronen gegen die Zahl der Protonen für natürlich vorkommende, nichtradioaktive Atomkerne aufgetragen. Die Punkte zeigen die stabilen Kombinationen von Protonen und Neutronen und bilden zusammen eine **Zone der Stabilität**. Atomkerne mit Zusammensetzungen außerhalb dieser Zone erfahren radioaktive Umwandlungen, die zu Kernen führen, die in oder näher bei der Zone liegen (s. Abschnitt 35.3).

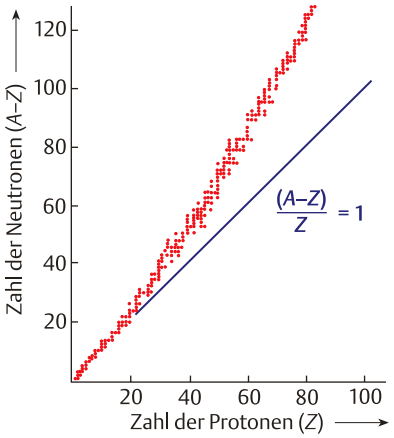


Abb. 35.1 Auftragung der Neutronen- gegen die Protonenzahl von nichtradioaktiven Atomkernen.

Stabile Kerne von leichteren Atomen enthalten Neutronen und Protonen etwa im Verhältnis 1:1. Die schwereren Kerne enthalten mehr Neutronen als Protonen. Je mehr Protonen vorhanden sind, desto größer ist der notwendige Überschuss an Neutronen, um die abstoßenden Kräfte zwischen den Protonen zu überwinden. Gegen Ende der Stabilitätszone in Abb. 35.1 ist das Verhältnis von Neutronen zu Protonen etwa 1,5. Der größte stabile Atomkern ist $^{208}_{82}$Pb. Größere Kerne sind bekannt, aber alle sind radioaktiv.

Die Mehrzahl der natürlich vorkommenden Nuclide hat eine gerade Zahl von Protonen und eine gerade Zahl von Neutronen. Nur fünf haben sowohl für die Protonen als auch für die Neutronen eine ungerade Zahl ($^{2}_{1}$H, $^{6}_{3}$Li, $^{10}_{5}$B, $^{14}_{7}$N und $^{180}_{73}$Ta; vgl. Tab. 35.1). Bei einer ungeraden Zahl von Protonen sind jeweils höchstens zwei stabile Isotope bekannt, während bei einer geraden Ordnungszahl bis zu zehn stabile Isotope vorkommen können. Die beiden Elemente mit Ordnungszahl unter 83, die nicht natürlich vorkommen ($_{43}$Tc und $_{61}$Pm) haben eine ungerade Ordnungszahl. Feststellungen dieser Art lassen für den Kernaufbau eine ähnliche Periodizität wie beim Aufbau der Elektronenhülle vermuten. Ein entsprechendes Schalenmodell für den Kernbau ist entwickelt worden.

Bestimmte Zahlen von Protonen oder Neutronen scheinen eine bevorzugte Stabilität von Atomkernen mit sich zu bringen. Sie werden die **magischen Zahlen** genannt: 2, 8, 20, 28, 50, 82 und 126. Magische Zahlen scheinen abgeschlossene Schalen anzuzeigen, ähnlich wie die Zahlen der Elektronen für die Edelgase (2, 10, 18, 36, 54 und 86). Eine große Kernstabilität wird durch eine hohe Kernbindungsenergie (s. Abschnitt 35.9.1, S. 605) angezeigt. Durch besonders hohe Stabilität zeichnen sich diejenigen Nuclide aus, bei denen sowohl die Zahl der Protonen als auch die der Neutronen einer magischen Zahl entspricht: $^{4}_{2}$He, $^{16}_{8}$O, $^{40}_{20}$Ca und $^{208}_{82}$Pb.

Lange galt $^{209}_{83}$**Bi** als schwerster stabiler Atomkern. Erst im Jahr 2003 wurde nachgewiesen, dass Bi-Atome durch α-Zerfall instabil sind. Die Halbwertszeit von $^{209}_{83}$Bi beträgt allerdings etwa $2 \cdot 10^{19}$ Jahre, was einer Milliarde Mal dem Alter des Universums entspricht. Bi wird daher als „quasistabil“ angesehen.

Tab. 35.1 Häufigkeitsverteilung natürlich vorkommender, stabiler Nuclide.

Zahl der Protonen	Zahl der Neutronen	Anzahl der Nuclide
gerade	gerade	157
gerade	ungerade	52 } 209
ungerade	gerade	50
ungerade	ungerade	5 } 55

35.2 Kernreaktionen

Wir gehen auf folgende Kernumwandlungsvorgänge ein:

- Radioaktiver Zerfall (Abschnitt 35.3): Ein Prozess, bei dem ein instabiler Atomkern (radioaktiver Kern genannt) durch Aussendung von Strahlung umgewandelt wird.

Deutsches Museum, München

James Chadwick
* 1891 Bollington/England
† 1974 Cambridge

Einstein-Gleichung:

$\Delta E = \Delta m \cdot c^2$

mit $c = 2{,}997925 \cdot 10^8$ m/s (Lichtgeschwindigkeit)

Energieäquivalent einer Atommasseneinheit (1 u):

$$1\,u = 1{,}660540 \cdot 10^{-27}\,\text{kg}$$
$$\Delta E = 1{,}660540 \cdot 10^{-27}\,\text{kg/u} \cdot (2{,}997925 \cdot 10^8\,\text{m/s})^2$$
$$= 1{,}49242 \cdot 10^{-10}\,\text{J/u}$$

$$1\,\text{eV} = 1{,}60218 \cdot 10^{-19}\,\text{C} \cdot 1\,\text{V}$$
$$= 1{,}60218 \cdot 10^{-19}\,\text{J}$$

Energieäquivalent von 1 u in MeV:

$$\Delta E = \frac{1{,}49242 \cdot 10^{-10}\,\text{J/u}}{1{,}60218 \cdot 10^{-13}\,\text{J/MeV}} = 931{,}494\,\text{MeV/u}$$

- Kernumwandlung (Transmutation; Abschnitt 35.8, S. 603): Ein Prozess, bei dem sich ein Atomkern nach Beschuss durch subatomare Teilchen in einen anderen umwandelt.
- Kernspaltung (Abschnitt 35.9, S. 605): Ein Prozess, bei dem ein schwerer Atomkern in leichtere gespalten wird.
- Kernfusion (Abschnitt 35.10, S. 609): Ein Prozess, bei dem leichte Atomkerne zu einem schwereren verschmelzen.

Zur Wiedergabe von Kernreaktionen werden Gleichungen verwendet, aus denen die Veränderungen der beteiligten Kerne ersichtlich sind. Die Kerne werden durch Elementsymbole bezeichnet, einschließlich der Ordnungszahl und der Massenzahl. Folgende Gleichung gibt den Prozess wieder, mit dem James Chadwick erstmals das Neutron charakterisierte:

$$^{9}_{4}\text{Be} + {}^{4}_{2}\text{He} \rightarrow {}^{12}_{6}\text{C} + {}^{1}_{0}\text{n}$$

Die Gleichung sagt Folgendes aus: bei Beschuss eines $^{9}_{4}$Be-Kerns mit einem α-Teilchen entsteht ein $^{12}_{6}$C-Kern und ein Neutron. Das α-Teilchen, das bei radioaktiven Zerfallprozessen entsteht, ist dem Atomkern eines $^{4}_{2}$He-Atoms gleich. $^{1}_{0}$n ist das Symbol für das Neutron (Massenzahl 1; Ordnungszahl = Ladung = 0).

Die Gleichung einer Kernreaktion muss ausgeglichen sein: Die Summe der Massenzahlen (hochgestellte Zahlen) auf der linken Seite der Gleichung muss mit der Summe der Massenzahlen auf der rechten Seite übereinstimmen. Ebenso muss die Summe der tiefgestellten Zahlen (Ordnungszahlen) auf beiden Seiten der Gleichung übereinstimmen.

Die Energieumsätze bei Kernreaktionen sind erheblich größer als bei chemischen Reaktionen. Bei jeder freiwillig ablaufenden Kernreaktion ist die Gesamtmasse der Produkte kleiner als die der Reaktanden. Die freigesetzte Energie ΔE entspricht der Massendifferenz Δm und kann nach der Einstein-Gleichung berechnet werden.

In der Kernphysik und Kernchemie wird die Energie meist in MeV (Megaelektronenvolt) angegeben. Ein Elektronenvolt (1 eV) ist die Energie, die einem Elektron zugeführt wird, wenn es durch eine Potenzialdifferenz von einem Volt beschleunigt wird.

35.3 Radioaktivität

Instabile Atomkerne wandeln sich spontan in stabilere Kerne um. Manche instabile Kernsorten kommen natürlich vor, andere werden künstlich hergestellt. Die drei Arten von Strahlung, die von natürlich vorkommenden radioaktiven Substanzen ausgehen, α-, β- und γ-Strahlen, wurden im Abschnitt 2.5 (S. 35) behandelt. Bei bestimmten künstlich hergestellten radioaktiven Nucliden gibt es Arten des radioaktiven Zerfalls, die von instabilen natürlichen Nucliden nicht bekannt sind. Die wichtigsten Arten des radioaktiven Zerfalls werden im Folgenden dargelegt.

35.3.1 α-Zerfall

α-Strahlen bestehen aus **α-Teilchen**, d. h. $^{4}_{2}$He-Kernen, die aus den Atomkernen herausgeschleudert werden. Der α-Zerfall ist nur bei Nucliden mit Massenzahlen über 208 und Ordnungszahlen über 82 üblich. Die zugehörigen Nuclide haben eine zu große Protonenzahl, um stabil zu sein. Im Diagramm von Abb. 35.1 fallen diese Nuclide in die obere rechte Ecke, außerhalb der Stabilitätszone. Die Emission eines α-Teilchens verringert die Zahl der Protonen und der Neutronen um je zwei. Der zugehörige Punkt für die Zusammensetzung des Nuclids wird dadurch im Diagramm von Abb. 35.1 auf einer um 45° geneigten Gerade in Richtung auf die Stabilitätszone verschoben.

In Beispiel 35.1 ist ein α-Zerfallsprozess aufgeführt. In der Reaktionsgleichung sind nur Massenzahlen und Kernladungen berücksichtigt. Elektronen und Ionenladungen werden in den Reaktionsgleichungen für Kernreaktionen in der Regel nicht berücksichtigt. Ein α-Teilchen ist ein $^{4}_{2}$He-Kern ohne Elektronenhülle und mit einer Ladung von 2+. Es zieht Elektronen anderer Atome an sich (die dadurch zu Kationen werden) und wird zu einem neutralen Helium-Atom. Das zurückgelassene Atom $^{206}_{82}$Pb behält einen Überschuss von zwei Elektronen und ist ein Ion mit Ladung 2–. Diese überschüssigen Elektronen werden schnell an umgebende Kationen abgegeben.

Beispiel 35.1

Welche Energie wird beim α-Zerfall von $^{210}_{84}$Po freigesetzt?

$$^{210}_{84}\text{Po} \rightarrow {}^{206}_{82}\text{Pb} + {}^{4}_{2}\text{He}$$

Atommassen: $^{210}_{84}$Po 209,9829 u; $^{206}_{82}$Pb 205,9745 u; $^{4}_{2}$He 4,0026 u.

Diese Zahlen sind Atommassen unter Einschluss der Orbitalelektronen. Die Zahl dieser Elektronen ist auf beiden Seiten der Gleichung gleich, so dass sich ihre Massen bei der Differenzbildung gegenseitig aufheben. Wir können deshalb mit den Atommassen anstelle der Kernmassen rechnen:

$$\Delta m = A_r(^{210}_{84}\text{Po}) - [A_r(^{206}_{82}\text{Pb}) + A_r(^{4}_{2}\text{He})]$$
$$= 209{,}9829\,\text{u} - [205{,}9745 + 4{,}0026]\,\text{u} = 0{,}0058\,\text{u}$$

$$\Delta E = 0{,}0058\,\text{u} \cdot 931{,}5\,\text{MeV/u} = 5{,}4\,\text{MeV}$$

Das entspricht

$$\Delta E \cdot N_A = 5{,}4 \cdot 10^{6}\,\text{eV} \cdot 1{,}60 \cdot 10^{-19}\,\text{J/eV} \cdot 6{,}022 \cdot 10^{23}\,\text{mol}^{-1}$$
$$= 5{,}21 \cdot 10^{8}\,\text{kJ/mol!}$$

Bei einem α-Zerfallsprozess wird das α-Teilchen mit hoher kinetischer Energie aus dem Atomkern geschleudert. Der zurückbleibende Restkern erfährt einen Rückstoß mit geringerer kinetischer Energie. Wenn die Summe der kinetischen Energien von α-Teilchen und Restkern gleich der Zerfallsenergie ist, dann liegt der Restkern in seinem Grundzustand vor. Wenn die Summe der kinetischen Energien geringer als die Zerfallsenergie ist, dann hinterbleibt ein Kern in einem angeregten Zustand. Der Kern im angeregten Zustand strahlt Energie in Form von γ-Strahlung ab, um in den Grundzustand zu gelangen.

35.3.2 γ-Strahlung

γ-Strahlung ist **elektromagnetische Strahlung** mit sehr kleiner Wellenlänge. Sie ist nicht mit einer Änderung der Massenzahl oder der Ordnungszahl verbunden. Oft werden bei Kernumwandlungen Kerne in angeregten Zuständen erzeugt, die durch Abgabe von γ-Strahlung in den Grundzustand gelangen (siehe nebenstehendes Beispiel).

$$[^{125}_{52}\text{Te}]^{*} \rightarrow {}^{125}_{52}\text{Te} + \gamma$$
angeregter Zustand — Grundzustand

Die γ-Strahlung wird in Quanten mit definierter Energie abgegeben. Sie kommt durch Übergänge zwischen bestimmten Energieniveaus im Kern zustande. Die γ-Strahlung hat ein Linienspektrum, das analog zum Linienspektrum eines angeregten Atoms zustande kommt, bei dem Elektronenübergänge zwischen verschiedenen Energieniveaus in seiner Elektronenhülle stattfinden.

Radioaktive Zerfallsreaktionen werden häufig von γ-Strahlung begleitet. Beim Zerfall von $^{228}_{90}$Th werden zum Beispiel α- und γ-Strahlen abgegeben. Die α-Teilchen haben bestimmte Energiewerte (5,423 MeV, 5,341 MeV, 5,211 MeV u. a.). Dasselbe gilt für die γ-Quanten (0,084 MeV, 0,216 MeV, 0,132 MeV u. a.). Aus diesen Werten kann man die Energieniveaus des Produkt-Kerns $^{224}_{88}$Ra berechnen.

$$^{228}_{90}\text{Th} \rightarrow [^{224}_{88}\text{Ra}]^{*} + {}^{4}_{2}\text{He}$$
$$[^{224}_{88}\text{Ra}]^{*} \rightarrow {}^{224}_{88}\text{Ra} + \gamma$$

35.3.3 β^--Zerfall (Elektronen-Emission)

Zum β^--Zerfall gehört die Emission von β^--Teilchen. **β^--Teilchen** sind Elektronen, die wir mit $^{0}_{-1}e$ symbolisieren. Die hochgestellte Zahl ist Null, da ein β^--Teilchen keine Nucleonen enthält; die tiefgestellte Zahl bezeichnet die Ladung des Elektrons.

In einem Atomkern sind keine Elektronen als solche vorhanden. Ein Neutron kann sich aber in ein Proton umwandeln, indem es ein Elektron ausstößt. Mit dem Symbol $^{1}_{1}p$ wird ein Proton bezeichnet, das im *Kern gebunden* ist; mit dem Symbol $^{1}_{1}H$ bezeichnen wir *freie* Protonen.

$$^{1}_{0}n \rightarrow {}^{1}_{1}p + {}^{0}_{-1}e$$

Der Effekt einer β^--Emission ist die Verringerung der Neutronenzahl um 1 und die Erhöhung der Protonenzahl um 1. Die Gesamtzahl der Nucleonen wird nicht verändert. Damit ergibt sich keine Änderung für die Massenzahl, aber eine Erhöhung der Ordnungszahl.

Beim β^--Zerfall nimmt das Verhältnis von Neutronen zu Protonen ab. Atomkerne mit einem zu großen Neutronen/Protonen-Verhältnis zerfallen durch β^--Emissionen. Punkte, die diese Art von Kernen bezeichnen, liegen in Abb. 35.1 (S. 591) links von der Stabilitätszone. Durch den β^--Zerfall rücken die Punkte näher an die Stabilitätszone. Der β^--Zerfall kommt sowohl bei natürlichen wie bei künstlich hergestellten Nucliden vor.

Beispiele für den **β^--Zerfall**

$$^{186}_{73}Ta \rightarrow {}^{186}_{74}W + {}^{0}_{-1}e$$
$$^{82}_{35}Br \rightarrow {}^{82}_{36}Kr + {}^{0}_{-1}e$$
$$^{27}_{12}Mg \rightarrow {}^{27}_{13}Al + {}^{0}_{-1}e$$
$$^{14}_{6}C \rightarrow {}^{14}_{7}N + {}^{0}_{-1}e$$
$$^{10}_{4}Be \rightarrow {}^{10}_{5}B + {}^{0}_{-1}e$$

35.3.4 β^+-Zerfall und Elektronen-Einfang

Instabile Nuclide mit einem kleineren Neutronen/Protonen-Verhältnis, als es zur Stabilität notwendig ist, kommen nicht natürlich vor. Sie entsprechen Punkten rechts und unter der Stabilitätszone in Abb. 35.1. Solche Nuclide sind jedoch künstlich hergestellt worden. Für sie ist die Positronen-Emission eine Möglichkeit, um zu einem günstigeren Neutronen/Protonen-Verhältnis zu kommen.

Bei der Positronen-Emission wird ein β^+-Teilchen, ein **Positron**, aus dem Kern geschleudert. Das Positron hat die gleiche Masse wie ein Elektron, jedoch eine positive Ladung. Es erhält das Symbol $^{0}_{1}e$. Der Ausstoß eines Positrons verwandelt ein Proton in ein Neutron. Beim β^+-Zerfall wird daher die Zahl der Neutronen im Kern um 1 erhöht und die Zahl der Protonen um 1 vermindert. Die Ordnungszahl verringert sich um 1, die Massenzahl bleibt unverändert. Das Positron ist das **Antiteilchen** zum Elektron. Antiteilchen haben die gleiche Masse wie die zugehörigen Teilchen, aber die entgegengesetzte Ladung.

$$^{1}_{1}p \rightarrow {}^{1}_{0}n + {}^{0}_{1}e$$

Beispiele für den **β^+-Zerfall:**

$$^{122}_{53}I \rightarrow {}^{122}_{52}Te + {}^{0}_{1}e$$
$$^{38}_{19}K \rightarrow {}^{38}_{18}Ar + {}^{0}_{1}e$$
$$^{23}_{12}Mg \rightarrow {}^{23}_{11}Na + {}^{0}_{1}e$$
$$^{15}_{8}O \rightarrow {}^{15}_{7}N + {}^{0}_{1}e$$

Ein Nuclid mit einer zu großen Protonenzahl kann ein günstigeres Neutronen/Protonen-Verhältnis auch durch **Elektronen-Einfang** erreichen. Dabei fängt der Atomkern ein Elektron aus einer inneren Schale der Elektronenhülle ein. Mit dem Elektron wird ein Kern-Proton in ein Neutron umgewandelt. Der entstandene Kern hat ein Proton weniger und ein Neutron mehr. Seine Ordnungszahl nimmt um 1 ab, während die Massenzahl unverändert bleibt. Die Reaktionsenergie wird mit einem **Neutrino** abgestrahlt; das ist ein ungeladenes Teilchen mit sehr geringer Masse. Zusätzlich wird Röntgenstrahlung abgegeben. Der Einfang eines Elektrons aus der *K*-Schale („*K*-Einfang“) oder der *L*-Schale der Elektronenhülle hinterlässt eine Lücke in dieser Schale. Durch Sprung eines Elektrons aus einer höheren Schale in diese Lücke kommt es zur Emission der Röntgenstrahlen.

Beispiele für **Elektronen-Einfang-Reaktionen** (eE):

$$^{0}_{-1}e + {}^{197}_{80}Hg \xrightarrow{eE} {}^{197}_{79}Au$$
$$^{0}_{-1}e + {}^{106}_{47}Ag \xrightarrow{eE} {}^{106}_{46}Pd$$
$$^{0}_{-1}e + {}^{37}_{18}Ar \xrightarrow{eE} {}^{37}_{17}Cl$$
$$^{0}_{-1}e + {}^{7}_{4}Be \xrightarrow{eE} {}^{7}_{3}Li$$

35.3.5 Spontane Kernspaltung

Bei der spontanen Kernspaltung zerfällt ein schwerer Kern in zwei leichtere Kerne und einige Neutronen. Bei fast allen Nucliden mit Massenzahlen über 230 kommt die spontane Kernspaltung vor; bei Nucliden mit geringerer Massenzahl als 230 wird dieser Vorgang nicht beobachtet.

Beispiel für eine **spontane Kernspaltung**

$$^{252}_{98}Cf \rightarrow {}^{142}_{56}Ba + {}^{106}_{42}Mo + 4\,{}^{1}_{0}n$$

Bei jeder spontanen Kernspaltungsreaktion ist die Summe der Massen der Produkte geringer als die Masse des zerfallenden Kerns. Energie, die der Massendifferenz entspricht, wird freigesetzt. Diese Energie ist sehr groß (um die 200 MeV) und findet sich im Wesentlichen in den kinetischen Energien der Spaltprodukte. Auf die induzierte Kernspaltung gehen wir in Abschnitt 35.9, S. 605 ein.

35.4 Messung der Radioaktivität

Die Emissionen von radioaktiven Substanzen können durch verschiedene Methoden untersucht werden. Radioaktive Strahlung belichtet photographische Filme. Monatlich ausgetauschte und entwickelte Filmplaketten, die am Körper getragen werden, dienen zur Strahlenschutz-Überwachung von Personen, die mit radioaktiven Substanzen arbeiten.

Manche Substanzen, zum Beispiel Zinksulfid, absorbieren die Energie von auftreffender radioaktiver Strahlung und wandeln sie in Licht um. Zinksulfid *fluoresziert*; bei jedem Auftreffen eines Teilchens aus der radioaktiven Quelle wird ein kleiner Lichtblitz erzeugt. Ein **Szintillationszähler** ist ein Gerät, bei dem dieser Effekt zur Strahlungsmessung genutzt wird. Das Eintrittsfenster eines photoelektrischen Messinstrumentes wird mit Zinksulfid beschichtet. Jedes Mal, wenn ein Emissionsprodukt auf das Zinksulfid trifft, blitzt das Zinksulfid auf und löst einen elektrischen Impuls im Messinstrument aus. Diese Signale werden verstärkt und können elektronisch gezählt werden.

Der Aufbau eines **Geiger-Müller-Zählers** ist in Abb. 35.2 skizziert. Die Strahlung tritt durch ein dünnwandiges Fenster in das Zählrohr ein, welches Argon-Gas enthält. Während ein Teilchen oder ein γ-Strahl das Rohr durchquert, werden Elektronen aus den Argon-Atomen herausgeschlagen und Ar^+-Ionen gebildet. In der Mitte des Rohres befindet sich ein Draht; zwischen diesem und der Rohrwand wird ein elektrisches Potenzial von 1000 bis 1200 V angelegt. Die Rohrwand dient als negative Elektrode und zieht die Ar^+-Ionen an; der Draht wirkt als positive Elektrode und zieht die Elektronen an. Die Elektronen, die von der elektrischen Spannung beschleunigt werden, treffen weitere Argon-Atome und ionisieren sie. So entsteht eine Kaskade von Ionen, die einen kurzzeitigen Stromfluss zwischen Rohr und Draht bewirkt. Der Stromstoß wird verstärkt und mit einer Zählvorrichtung registriert oder mit einem Lautsprecher hörbar gemacht.

Mit der **Wilson-Nebelkammer** können die Wege, die Teilchen aus dem radioaktiven Zerfall zurücklegen, sichtbar gemacht werden. Die Strahlung wirkt ionisierend auf Luft, d. h. sie erzeugt Ionen entlang ihres Weges. Die Nebelkammer enthält Luft und ist mit den Dämpfen einer Flüssigkeit wie Wasser oder Alkohol gesättigt. Durch Bewegung eines Kolbens wird die Luft in der Kammer plötzlich expandiert und abgekühlt. Dadurch wird die Luft mit dem Dampf übersättigt. Flüssigkeitstropfen kondensieren sich an den Ionen, die von den radioaktiven Strahlen erzeugt werden, und machen die Wege der Teilchen sichtbar. Die Tröpfchen-Spuren können photographiert und dann ausgewertet werden. Auf den Photographien sind Weglängen und Kollisionen der Teilchen sichtbar. Der Einfluss von äußeren Magnetfeldern oder elektrischen Feldern kann studiert werden und daraus können Schlüsse über die Ladung, Masse und Geschwindigkeit der Teilchen gezogen werden (Abb. 35.3).

Die Messung von ionisierender Strahlung ist mit außerordentlich hoher Empfindlichkeit möglich. Nukleare Zerfallsprozesse können einzeln registriert werden. Da die emittierte Strahlung für jedes Nuclid charakteristisch ist, können bei Messung des Spektrums der Strahlung die strahlenden Nuclide einzeln identifiziert werden. Die Anwesenheit und die Konzentration einer radioaktiven Substanz lässt sich um viele Größenordnungen genauer und zuverlässiger ermitteln, als bei einer chemischen Analyse. Radioaktive Abfallstoffe können

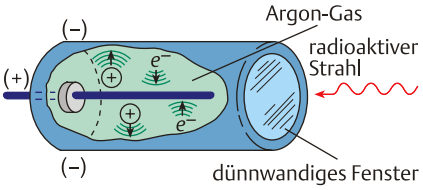


Abb. 35.2 Bauprinzip eines Geiger-Müller-Zählrohrs.

Deutsches Museum, München

Hans Geiger
* 1882 Neustadt a. d. Weinstraße
† 1945 Potsdam

Deutsches Museum, München

Charles Wilson
* 1869 Glencorse/Schottland
† 1959 Edinburgh

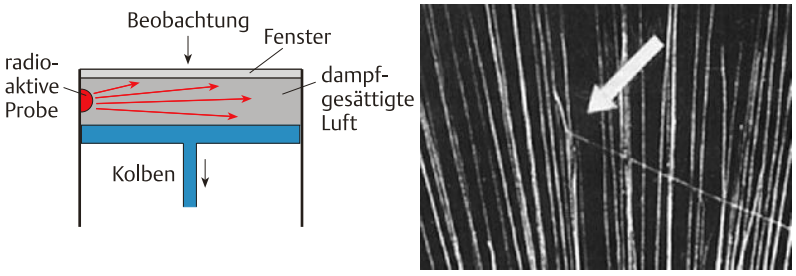


Abb. 35.3 Nebelkammer nach C. Wilson. Links: schematische Darstellung. **Rechts**: Aufnahme der ersten von E. Rutherford beobachteten künstlichen Kernumwandlung: $^{14}_{7}N + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{17}_{8}O + {}^{1}_{1}H$. Die Spur des ^{17}O verläuft vom Entstehungsort (Pfeil) nach links oben, die des Protons nach rechts unten. Die übrigen Spuren stammen von den α-Teilchen, mit denen der Stickstoff bestrahlt wurde.

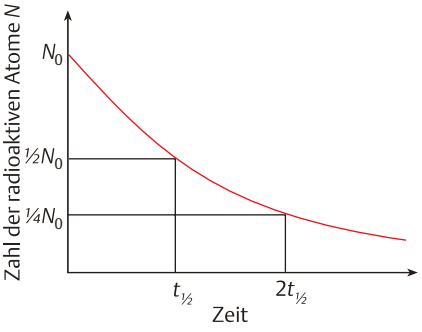


Abb. 35.4 Graph zur Wiedergabe der radioaktiven Zerfallsgeschwindigkeit.

wesentlich einfacher und zuverlässiger überwacht werden, als andere Abfallstoffe. So konnte nach dem Kernreaktor-Unfall in Tschernobyl (Ukraine) im Jahre 1986 genau verfolgt werden, welche radioaktive Substanzen (hauptsächlich $^{131}_{53}I$ und $^{137}_{55}Cs$) wohin durch den Wind getragen wurden, obwohl die Gesamtmenge $^{131}_{53}I$, die auf die ganze Fläche der damaligen Bundesrepublik Deutschland niederging, weniger als ein Gramm betrug (vgl. auch Beispiel 35.4, S. 597).

35.5 Die radioaktive Zerfallsgeschwindigkeit

Für die Zerfallsgeschwindigkeit von allen radioaktiven Substanzen gilt ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung (Abschnitt 16.3, S. 251). Sie ist unabhängig von der Temperatur. Die Zerfallsgeschwindigkeit hängt demnach nur von der Menge der vorhandenen radioaktiven Substanz ab.

N sei die Zahl der vorhandenen Atome einer radioaktiven Substanzprobe, ΔN sei die Zahl der Atome, die im Zeitintervall Δt zerfallen. Dann gilt Gleichung (35.1), wobei k die Geschwindigkeitskonstante ist. Da die Substanzmenge des zerfallenden Stoffs abnimmt, ist das Vorzeichen negativ.

$$-\frac{\Delta N}{\Delta t} = kN \qquad (35.1)$$

Nach Gleichung (35.2) ist der Bruchteil $\Delta N/N$ der Probe, der im Zeitintervall Δt zerfällt, proportional zu diesem Zeitintervall. Die Zeit, die abläuft, bis die Hälfte der Probe zerfallen ist, nennt man die **Halbwertszeit** ($t_{1/2}$). Sie ist für ein gegebenes radioaktives Nuclid eine Konstante.

$$-\frac{\Delta N}{N} = k\Delta t \qquad (35.2)$$

Die Kurve in Abb. 35.4 gibt die Zahl der noch nicht zerfallenen radioaktiven Atome einer Probe als Funktion der Zeit wieder. N_0 sei die Zahl der zu Beginn vorhandenen radioaktiven Atome. Nachdem eine Halbwertszeit abgelaufen ist, ist nur noch die Hälfte dieser Menge ($\frac{1}{2}N_0$ Atome) unverändert vorhanden. Diese Zahl halbiert sich nach Ablauf einer weiteren Halbwertszeit, es verbleiben $\frac{1}{4}N_0$ Atome. Jedes radioaktive Nuclid hat eine charakteristische Halbwertszeit. Die Werte variieren von Nuclid zu Nuclid sehr stark. Zum Beispiel wird die Halbwertszeit für $^{5}_{3}Li$ auf 10^{-21} s geschätzt, während $^{238}_{92}U$ eine Halbwertszeit von $4{,}5 \cdot 10^{9}$ Jahren hat.

$$\frac{dN}{N} = -k\,dt \qquad (35.3)$$

Integration:

$$\ln N - \ln N_0 = -kt$$

Wenn man das Geschwindigkeitsgesetz in Differentialform angibt (Gleichung 35.3) und integriert, so kommt man auf Gleichung (35.4). Durch Einsetzen der Halbwertszeit $t = t_{½}$ und der zugehörigen Zahl der Atome $N = \frac{1}{2}N_0$ kommt man auf Gleichung (35.5); sie ist eine Beziehung zwischen der Halbwertszeit und der Geschwindigkeitskonstanten.

$$\ln\frac{N_0}{N} = kt \qquad (35.4)$$

Für $t = t_{½}$, $N = \frac{1}{2}N_0$:

$$\ln\left(\tfrac{1}{2}\right) = -kt_{½}$$

In den Gleichungen (35.4) und (35.5) kann N als Zahl der Atome, der Mole oder in beliebigen Masseneinheiten angegeben werden. Da sich in der Verhältniszahl N_0/N die Einheiten herauskürzen, ist der Zahlenwert unabhängig von den Einheiten.

$$t_{½} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0{,}693}{k} \qquad (35.5)$$

Beispiel 35.2

Das radioaktive Nuclid $^{60}_{27}$Co hat eine Halbwertszeit von 5,27 Jahren. Welche Masse $^{60}_{27}$Co ist von einer Probe mit 10,0 mg nach einem Jahr noch vorhanden?

Berechnung der Zerfallskonstanten:

$$k = \frac{0{,}693}{t_{1/2}} = \frac{0{,}693}{5{,}27\ \text{Jahre}} = 0{,}132\ \text{Jahre}^{-1}$$

Berechnung der verbliebenen $^{60}_{27}$Co-Masse:

$$\ln \frac{N_0}{N} = kt = 0{,}132\ \text{Jahre}^{-1} \cdot 1{,}00\ \text{Jahre}$$

$$\frac{N_0}{N} = 1{,}14 \qquad N = \frac{N_0}{1{,}14} = \frac{10{,}0\ \text{mg}}{1{,}14} = 8{,}77\ \text{mg}$$

35.5.1 Aktivität

Die Strahlungsmenge, die aus einer Probe pro Zeiteinheit austritt, nennt man ihre **Aktivität** (a). Sie wird als Anzahl der Kernprozesse pro Zeiteinheit angegeben. Die SI-Einheit für die Aktivität ist das Becquerel (Bq). Die Aktivität ist umgekehrt proportional zur Halbwertszeit; je schneller eine radioaktive Substanz zerfällt, desto intensiver strahlt sie.

Die Aktivität einer Probe ist proportional zur Zahl der vorhandenen radioaktiven Atome. Deshalb ist das Verhältnis N/N_0 in einer Probe gleich dem Verhältnis a/a_0 ihrer momentanen Aktivität a zu ihrer Aktivität a_0 zur Zeit $t = 0$.

Aktivität

$$a = -\frac{dN}{dt} = kN = \frac{0{,}693}{t_{1/2}} N$$

1 Bq = 1 Kernprozess pro Sekunde
1 Ci = $3{,}7 \cdot 10^{10}$ Bq
(1 Curie; ältere Maßeinheit)

$$\frac{N}{N_0} = \frac{a}{a_0}$$

Beispiel 35.3

Eine Probe von $^{35}_{16}$S, ein β^--Strahler, hat eine Aktivität von 4,00 GBq. Nach 20,0 Tagen ist die Aktivität auf 3,41 GBq abgefallen. Welche Halbwertszeit hat $^{35}_{16}$S?

Nach Gleichung (35.4) ist:

$$\ln \frac{N_0}{N} = kt$$

$$\ln \frac{4{,}00\ \text{GBq}}{3{,}41\ \text{GBq}} = k \cdot 20{,}0\ \text{d}$$

$$k = 7{,}98 \cdot 10^{-3}\ \text{d}^{-1}$$

Die Halbwertszeit folgt aus Gleichung (35.5):

$$t_{1/2} = \frac{0{,}693}{k} = \frac{0{,}693}{7{,}98 \cdot 10^{-3}\ \text{d}^{-1}} = 86{,}8\ \text{Tage}$$

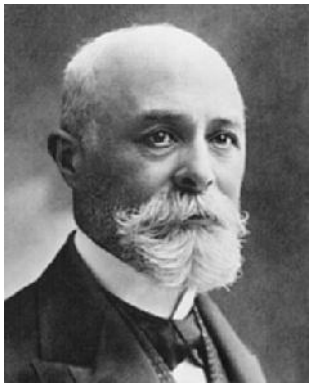
Beispiel 35.4

Die Halbwertszeit des β-Strahlers $^{131}_{53}$I beträgt 8,04 Tage. Nach dem Reaktorunfall von Tschernobyl trugen Winde $^{131}_{53}$I nach Europa; durch Regenfall gelangte dieses in das Erdreich. Bei einer Messung in Deutschland wurden in einem Garten 15000 Bq/m^2 $^{131}_{53}$I gemessen. Wie viele Atome und welche Masse $^{131}_{53}$I waren pro Quadratmeter in der Gartenerde?

Berechnung der Zerfallskonstanten nach Gleichung (35.5) (1 Tag hat 86400 s):

$$k = \frac{0{,}693}{t_{1/2}} = \frac{0{,}693}{8{,}05\ \text{d}} = \frac{0{,}693}{8{,}04 \cdot 86400\ \text{s}} = 9{,}97 \cdot 10^{-7}\ \text{s}^{-1}$$

$$= 9{,}97 \cdot 10^{-7}\ \text{Bq}$$



Deutsches Museum, München

Henri Becquerel
* 1852 Paris
† 1908 Paris

Die Aktivität in einem Quadratmeter Boden betrug

$$-\frac{dN}{dt} = kN = 15000\ \text{Bq}$$

Daraus ergibt sich die Zahl der ^{131}I-Atome:

$$N = \frac{15000\ \text{Bq}}{k} = \frac{15000\ \text{Bq}}{9{,}97 \cdot 10^{-7}\ \text{Bq}} = 1{,}50 \cdot 10^{10}$$

Die Masse eines Atoms ^{131}I beträgt $M(^{131}\text{I})/N_A$. Die Masse ^{131}I pro Quadratmeter Boden betrug:

$$m(^{131}\text{I}) = N \cdot \frac{M(^{131}\text{I})}{N_A} = 1{,}50 \cdot 10^{10} \cdot \frac{131\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}{6{,}02 \cdot 10^{23}\ \text{mol}^{-1}} = 3{,}26 \cdot 10^{-12}\ \text{g}$$

35.5.2 Altersbestimmung mit ^{14}C

Das radioaktive Nuclid $^{14}_{6}$C entsteht ständig in der Atmosphäre durch das Auftreffen von Neutronen aus der kosmischen Strahlung auf Stickstoff:

$$^{14}_{7}\text{N} + {}^{1}_{0}\text{n} \rightarrow {}^{14}_{6}\text{C} + {}^{1}_{1}\text{H}$$

Das $^{14}_{6}$C wird in der Atmosphäre zu CO_2(g) oxidiert, weshalb das Kohlendioxid in der Luft zu einem geringen Anteil radioaktiv ist. Durch β^--Zerfall verschwindet das $^{14}_{6}$C wieder:

$$^{14}_{6}\text{C} \rightarrow {}^{14}_{7}\text{N} + {}^{0}_{-1}\text{e}$$

Zwischen entstehendem und wieder zerfallendem $^{14}_{6}$C hat sich ein Gleichgewicht eingestellt, bei dem die pro Zeiteinheit entstehende und die wieder zerfallende Menge gleich groß ist. Der Anteil des radioaktiven Kohlendioxids in der Luft hat deshalb einen konstanten Wert; in jedem Gramm Kohlenstoff finden etwa 15 Zerfallsreaktionen pro Minute statt. In der gesamten irdischen Atmosphäre sind ungefähr 800 kg $^{14}_{6}$C enthalten.

Das Kohlendioxid aus der Luft wird von den Pflanzen bei der Photosynthese assimiliert. Auf diese Weise wird $^{14}_{6}$C in das pflanzliche Gewebe und über die Nahrungskette auch in tierische Gewebe eingebaut. In einer lebenden Pflanze oder einem lebenden Tier ist der Anteil $^{14}_{6}$C im Kohlenstoff gleich groß wie in der Atmosphäre. Wenn das Lebewesen stirbt, wird ihm kein $^{14}_{6}$C mehr zugeführt, und die Menge des $^{14}_{6}$C nimmt kontinuierlich in dem Maße ab, wie es radioaktiv zerfällt. Aus dem $^{14}_{6}$C-Anteil im Kohlenstoff des toten Gewebes und der Halbwertszeit von $^{14}_{6}$C kann der Zeitpunkt berechnet werden, zu dem das Lebewesen gestorben ist. Auf diese Weise kann das Alter von solchen archäologischen Fundobjekten ermittelt werden, die aus einst lebendigem Material bestehen (z. B. Holz oder Tierwolle). So wurde das Entstehungsjahr der Schriftrolle „Isaiah“ aus den Schriftrollen von Qumran am Toten Meer auf das Jahr 185 ± 70 v. Chr. und das Todesjahr der 1991 gefundenen Gletschermumie aus den Ötztaler Alpen auf das Jahr 3170 ± 67 v. Chr. bestimmt (die angegebene Fehlergrenze ist 2σ, d.h. 95 % Wahrscheinlichkeit).

Beispiel 35.5

In einem Holzgegenstand wurde eine Aktivität von 9,0 $^{14}_{6}$C-Zerfällen pro Minute und Gramm Kohlenstoff gemessen. Wie alt ist der Gegenstand?

Berechnung der Zerfallskonstanten von $^{14}_{6}$C aus der Halbwertszeit (5730 Jahre):

$$k = \frac{0{,}693}{t_{1/2}} = \frac{0{,}693}{5730\ \text{a}} = 1{,}21 \cdot 10^{-4}\ \text{a}^{-1}$$

•••

In einem Gramm Kohlenstoff von frisch geschnittenem Holz treten N_0 = 15 Zerfälle pro Minute auf. Mit N = 9,0 Zerfällen pro Minute in einem Gramm C des Holzgegenstandes berechnen wir (Gleichung 35.4):

$$\ln\frac{N_0}{N} = kt$$

$$\ln\frac{15\ \text{min}^{-1}\ \text{g}^{-1}}{9{,}0\ \text{min}^{-1}\ \text{g}^{-1}} = 1{,}21 \cdot 10^{-4}\ \text{a}^{-1} \cdot t$$

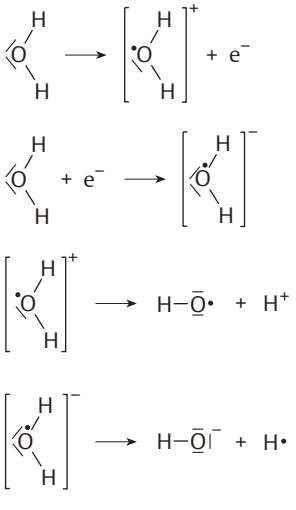
$$t = 4{,}2 \cdot 10^3\ \text{Jahre}$$

Bei der Altersbestimmung mit $^{14}_{6}C$ wird die Annahme gemacht, der $^{14}_{6}C$-Anteil im atmosphärischen Kohlenstoff sei über Jahrhunderte konstant geblieben. Diese Annahme ist nicht ganz korrekt. Durch Abzählen von Jahresringen im Holz sehr alter Bäume und Messung von deren $^{14}_{6}C$-Aktivität ist bestimmt worden, wie der $^{14}_{6}C$-Gehalt der Atmosphäre im Laufe der Jahrhunderte geschwankt hat. Mit diesen Daten können die Berechnungen der $^{14}_{6}C$-Altersbestimmung korrigiert werden. Die Korrekturfaktoren sind nie größer als 10 %.

35.6 Biologische Effekte der Radioaktivität

Durch Veränderungen in den Zellen lebender Organismen bewirken ionisierende Strahlen biologische Effekte. Die Absorption von Energie aus der Strahlung kann Elektronen in Atomen und Molekülen anregen. Wenn die Energie groß genug ist, können Elektronen ganz aus Atomen oder Molekülen herausgeschleudert werden; dabei entstehen positiv geladene Ionen. Die herausgeschleuderten Elektronen können selbst energiereich genug sein, um ihrerseits weitere Anregungen oder Ionisierungen zu verursachen. Dadurch verlieren die herausgeschleuderten Elektronen Energie und werden schließlich langsam genug, um von Atomen oder Molekülen absorbiert zu werden, wobei negativ geladene Ionen entstehen.

Betrachten wir den Effekt von Strahlung auf ein Wasser-Molekül. Die Primär-Reaktion ist die Ionisierung eines Moleküls zu H_2O^+. Bei der Absorption eines Elektrons durch ein Wasser-Molekül entsteht ein H_2O^--Ion. Die Ionen H_2O^+ und H_2O^- sind instabil; sie zerfallen unter Bildung von Radikalen H· und HO·. Radikale sind sehr reaktiv; sie greifen chemische Bindungen an und führen zum Bruch von organischen Molekülen.



Die Zerstörung von organischen Molekülen in den Zellen zieht Störungen des Stoffwechsels nach sich, die sich in kurzfristigen und langfristigen Folgeerscheinungen äußern. Zu diesen Folgeerscheinungen gehören: Haarausfall, Blutkrankheiten einschließlich Leukämie, Katarakte, Magenblutungen und Störungen der Verdauung, Störungen des zentralen Nervensystems, Unfruchtbarkeit und Krebs. Die Strahlung kann genetische Schäden anrichten; Strahlenschäden in den Nucleinsäuren können zu Mutationen führen, die sich auch auf die Nachkommen auswirken.

Die Schäden, die von äußerer Strahlung hervorgerufen werden können, hängen von ihrer Eindringtiefe in den Körper ab. γ-Strahlen dringen am tiefsten ein und können bis im Inneren des Organismus zu Schäden führen. α- und β-Strahlen sind in dieser Hinsicht weniger gefährlich. Selbst energiereiche β-Strahlen können kaum mehr als einen Zentimeter weit in das Gewebe eindringen. α-Strahlen haben die geringste Eindringtiefe; sie können durch ein Blatt Papier oder durch die Kleidung zurückgehalten werden. Der Abstand von der Strahlungsquelle zum Organismus ist ebenfalls von Bedeutung. α-Strahlen und β-Strahlen werden von der Luft absorbiert; je nach ihrer Energie haben α-Strahlen in Luft (bei 101,3 kPa) eine Reichweite von 2,5 bis 9 cm. β-Strahlen können in Luft Strecken bis zu 8,5 m zurücklegen. γ-Strahlen werden von Luft kaum absorbiert.

Messgrößen zur biologischen Wirkung von radioaktiver Strahlung

Absorbierte Energiedosis D:

$$D = \frac{E}{m}$$

E = absorbierte Energie
m = Körpermasse
Maßeinheit: 1 Gray (Gy) = 1 J/kg
Alte Maßeinheit: 1 rad; (radiation absorbed dose)
1 Gy = 100 rad

Äquivalentdosis H:
$H = D \cdot w_R$
w_R = Strahlungs-Wichtungsfaktor
Maßeinheit: 1 Sievert (Sv) = 1 J/kg
Alte Maßeinheit: 1 rem; (roentgen equivalent man)
1 Sv = 100 rem

Werte für w_R (gesetzlich festgelegt):

Strahlung	w_R
Röntgen	1
γ	1
β	1
Neutronen (je nach Energie)	5 – 20
α	20

Nach Schätzungen der Internationalen Strahlenschutzkommission beträgt das Krebsrisiko als Spätfolge $5{,}50 \cdot 10^{-2}$ pro Personensievert, d. h. wenn 10^4 Personen mit je 1 Sv oder 10^7 Personen mit je 1 mSv belastet wurden, ist mit 550 strahlungsbedingten Krebsfällen zu rechnen. In den ersten 15 Jahren nach der Bestrahlung ist Leukämie die häufigste Krebsart; danach tritt sie immer seltener auf, während andere Krebsarten (vorwiegend in Magen, Darm und Lunge) zunehmen.

Wesentlich gefährlicher als die Strahlung von äußeren Quellen ist die Strahlung von inkorporierten radioaktiven Substanzen, die durch Inhalation, Verschlucken oder durch Wunden in den Körper gelangt sind. Hier richten α-Strahlen den größten Schaden an.

Für die biologische Wirkung ist die vom Körper **absorbierte Energiedosis** maßgeblich; das ist die Energiemenge, die pro Masseneinheit des Körpers absorbiert wird. Sie wird in Gray (Gy) gemessen. Die **Dosisleistung** ist die absorbierte Energiedosis pro Zeiteinheit. Die **Strahlungsexposition** ist die Strahlungsmenge, welcher der Körper pro Masseneinheit ausgesetzt ist; sie wird in Becquerel pro Kilogramm gemessen.

Aus der Strahlungsexposition kann man nicht unmittelbar auf die absorbierte Energiedosis schließen. Um dies zu tun, muss die Energie der Strahlung berücksichtigt werden, die von Nuclid zu Nuclid verschieden ist. Wenn die gesamte Strahlung absorbiert wird (was bei γ-Strahlen in der Regel nicht der Fall ist), ergibt sich die absorbierte Energiedosis aus dem Produkt der Strahlungsexposition mal der Teilchenenergie. Die biologische Wirkung ist außerdem von der Strahlungsart abhängig. Zum Beispiel erzeugen α-Teilchen auf ihrer Flugbahn bedeutend mehr Ionen und zerstören mehr Moleküle als β-Teilchen. Um dies zu berücksichtigen, wird aus der absorbierten Energiedosis durch Multiplikation mit einem empirischen Faktor, dem Strahlungs-Wichtungsfaktor, eine **Äquivalentdosis** berechnet. Die Maßeinheit für die Äquivalentdosis ist das Sievert (Sv).

Jedes Lebewesen ist von jeher einem gewissen Strahlungspegel aus natürlichen Quellen ausgesetzt. Der Organismus enthält die radioaktiven Isotope $^{14}_{6}C$ und $^{40}_{19}K$ (der Anteil des β^--Strahlers $^{40}_{19}K$ im natürlich vorkommenden Kalium beträgt 0,0118 %). Daraus ergibt sich eine körperinterne Strahlungsbelastung für einen erwachsenen Menschen von etwa 8000 Bq, entsprechend etwa 0,2 mSv/a (0,2 Millisievert pro Jahr). Hinzu kommt die natürliche Strahlungsexposition von der kosmischen Strahlung, vom Radon-Gas in der Luft und von den radioaktiven Elementen im Erdreich. Im Erdaushub zum Bau eines Einfamilienhauses (ca. 250 m^3) sind durchschnittlich 1 kg Uran, 3 kg Thorium und 40 kg des radioaktiven Isotops $^{40}_{19}K$ enthalten (die Mengen sind regional verschieden). Radon ist ein Zerfallsprodukt von Uran und Thorium, das im Erdreich ständig entsteht und an die Atmosphäre abgegeben wird; es dringt vom Erdreich aus durch Ritzen im Boden in Häuser ein und entsteht auch aus Uran- und Thorium-Spuren in Baumaterialien, weshalb der Radon-Gehalt in Häusern größer als im Freien ist (Rn im Freien ca. 15 Bq/m^3, in Häusern ca. 50 Bq/m^3).

Im Mittel macht die natürliche Strahlungsbelastung in Deutschland 2,1 mSv/a, in Österreich 3,3 mSv/a und in der Schweiz 2,8 mSv/a aus; etwas mehr als die Hälfte davon rührt vom Radon her. Zum Vergleich: Eine Röntgenaufnahme vom Thorax macht etwa 0,3 mSv aus, eine Computer-Tomographie-Aufnahme vom Thorax ca. 8 mSv. Der menschliche Körper ist der natürlichen Strahlung angepasst; er verfügt über biochemische Reparaturmechanismen, um eventuelle Strahlenschäden zu beheben. Möglicherweise ist sogar ein gewisses Minimum an Strahlung lebensnotwendig.

Nach der deutschen, österreichischen und schweizerischen **Strahlenschutzverordnung** darf die allgemeine Strahlungsexposition der Bevölkerung aus menschlicher Tätigkeit 1 mSv/a nicht überschreiten („Ganzkörper-Dosisleistung“, d. h. auf die Masse des ganzen Körpers bezogen; einzelne Körperteile können höher belastet werden, z. B. die unempfindlichere Haut mit 50 mSv/a). Bei Personen, die beruflich mit Strahlen umzugehen haben, sind bis zu 20 mSv/a Ganzkörper-Dosisleistungen erlaubt.

Eine einmalige Strahlenbelastung von mehr als 10 Sievert ist tödlich. 4,5 Sv führen bei der Hälfte der Betroffenen zum Tod innerhalb von einigen Wochen. Wenn sie überlebt werden, kommt es allmählich zu einer vollständigen Wiederherstellung der Körperfunktionen, jedoch mit einem erhöhten Krebsrisiko als Spätfolge, möglicher Sterilität und mit der Gefahr von genetischen Schäden

für die Nachkommen. Die Wiederherstellung der Körperfunktionen beruht auf den erwähnten biochemischen Reparaturmechanismen (S. 580). Anfangs sind vor allem solche Gewebe betroffen, in denen häufige Zellteilungen stattfinden, nämlich das Knochenmark (Bildung der roten Blutkörperchen) und die Haarpapillen. Deshalb sind Anämie und dann Haarausfall die ersten Krankheitserscheinungen.

35.7 Radioaktive Zerfallsreihen

Die in Abschnitt 35.3 (S. 592) angegebenen Beispiele für radioaktive Zerfallsprozesse führen in einem Schritt zu einem stabilen Nuclid. Häufiger entsteht bei einem Zerfallsvorgang jedoch ein Kern, der selbst radioaktiv ist und weiterzerfällt. Wiederholte Vorgänge dieser Art ergeben eine Folge von Zerfallsprozessen. Diese Folge, die über viele Schritte mit vielen beteiligten Nucliden verlaufen kann, endet letztlich, wenn ein stabiles Nuclid entsteht. Man nennt sie eine **radioaktive Zerfallsreihe**.

In der Natur sind drei Zerfallsreihen von Bedeutung; an ihnen sind nur α-, β^-- und γ-Emissionen beteiligt. Sie beginnen mit den natürlich vorkommenden radioaktiven Nucliden $^{232}_{90}$Th, $^{235}_{92}$U und $^{238}_{92}$U und enden bei drei verschiedenen Blei-Isotopen. Die Zerfallsreihe des $^{238}_{92}$U ist in Abb. 35.5 aufgeführt. An einigen Stellen der Reihe treten Verzweigungen auf, bei denen ein Nuclid jeweils auf zwei Arten zerfällt; einer der beiden Zerfallswege ist in der Regel bevorzugt (siehe Prozentzahlen in Abb. 35.5). In jedem Fall verläuft der Zerfall eines $^{238}_{92}$U-Atomkerns in 14 Schritten bis zum Nuclid $^{206}_{82}$Pb.

In der Natur vorkommende radioaktive Nuclide haben entweder sehr lange Halbwertszeiten oder sie entstehen laufend durch den Zerfall anderer Nuclide. Die letztere Art von radioaktiven Nucliden befindet sich mit den übrigen Gliedern der Zerfallsreihe im Gleichgewicht. Im radioaktiven Gleichgewicht entsteht ein Nuclid der Zerfallsreihe im gleichen Maße, wie es wieder zerfällt. Seine Menge ist im Wesentlichen konstant (genauer: sie nimmt parallel zur Abnahme der Menge des Anfangsglieds der Zerfallsreihe ab). Je länger die Halbwertszeit eines Nuclids ist, desto größer ist sein Mengenanteil in der Zerfallsreihe. Am Anfang einer natürlichen Zerfallsreihe steht immer ein Nuclid mit einer sehr langen Halbwertszeit. Nur von Nucliden, deren Halbwertszeiten über 10^8 Jahren liegen, kann seit der Entstehung der Erde noch eine nennenswerte Menge übriggeblieben sein. Einige langlebige, natürlich vorkommende Nuclide sind in Tab. 35.2 aufgeführt. Die Strahlung von Nucliden mit Halbwertszeiten über 10^{15} Jahren ist vernachlässigbar.

Tab. 35.2 Einige natürlich vorkommende radioaktive Nuclide mit langen Halbwertszeiten.

Nuclid	Massenanteil im natürlichen Element in %	Halbwertszeit/Jahre
$^{238}_{92}$U	99,27	$4{,}47 \cdot 10^9$
$^{235}_{92}$U	0,72	$7{,}04 \cdot 10^8$
$^{232}_{90}$Th	100	$1{,}41 \cdot 10^{10}$
$^{192}_{78}$Pt	0,79	10^{15}
$^{190}_{78}$Pt	0,01	$6 \cdot 10^{11}$
$^{187}_{75}$Re	62,6	$7 \cdot 10^{10}$
$^{149}_{62}$Sm	13,9	$4 \cdot 10^{14}$
$^{148}_{62}$Sm	11,3	$1{,}2 \cdot 10^{13}$
$^{147}_{62}$Sm	15,1	$1{,}06 \cdot 10^{11}$
$^{87}_{37}$Rb	27,9	$4{,}7 \cdot 10^{10}$
$^{40}_{19}$K	0,0118	$1{,}28 \cdot 10^9$

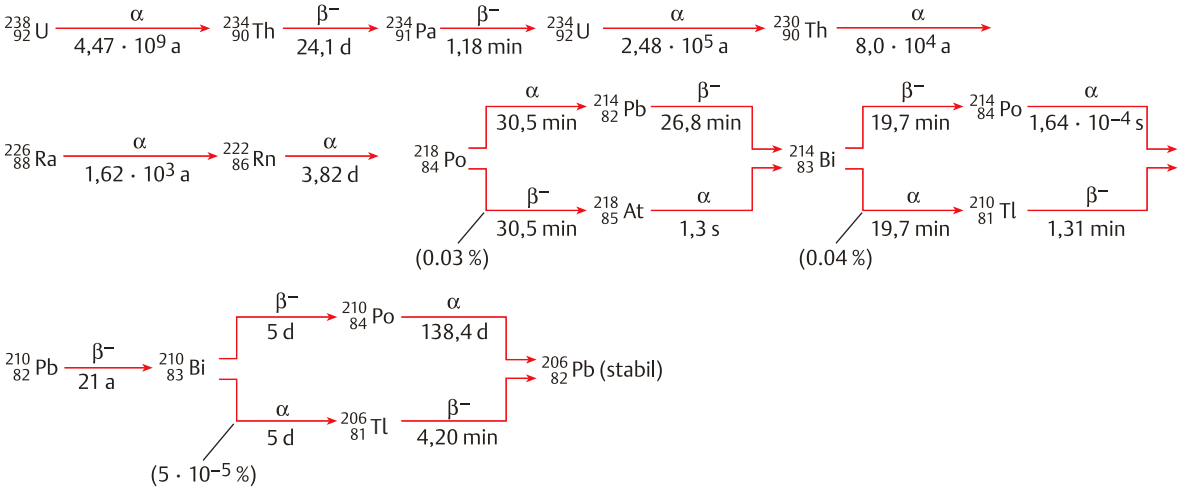


Abb. 35.5 Radioaktive Zerfallsreihe für $^{238}_{92}$U. Die Zeitangaben sind die Halbwertszeiten der Isotope für den jeweiligen Zerfallsprozess.

$^{20}_{8}O \xrightarrow[14\,s]{\beta^-} {}^{20}_{9}F \xrightarrow[11\,s]{\beta^-} {}^{20}_{10}Ne$

$^{30}_{16}S \xrightarrow[1{,}4\,s]{\beta^+} {}^{30}_{15}P \xrightarrow[2{,}6\,min]{\beta^+} {}^{30}_{14}Si$

$^{76}_{36}Kr \xrightarrow[10\,h]{eE} {}^{76}_{35}Br \xrightarrow[16{,}5\,h]{\beta^+ \text{oder } eE} {}^{76}_{34}Se$

Radioaktive Zerfallsreihen sind auch für künstlich hergestellte Nuclide bekannt. Neben der α-, β^-- und γ-Emission werden bei ihnen auch β^+-Emissionen sowie der Elektronen-Einfang beobachtet. Drei einfache kurze Zerfallsreihen sind als Beispiele nebenstehend angegeben.

35.7.1 Geologische Altersbestimmung

Mit Hilfe der radioaktiven Zerfallsreihen kann das Alter von Mineralien bestimmt werden. Nehmen wir als Beispiel die $^{238}_{92}U$-Zerfallsreihe, die beim stabilen Nuclid $^{206}_{82}Pb$ endet (Abb. 35.5). Die Halbwertszeit für $^{238}_{92}U$ beträgt $4{,}468 \cdot 10^9$ Jahre. Sie ist bedeutend länger als jede andere Halbwertszeit in der Reihe. Der $^{238}_{92}U$-Zerfall ist deshalb der langsamste Vorgang in der Reihe und kann als geschwindigkeitsbestimmend für die ganze Reihe angesehen werden.

Das Alter eines Minerals kann ermittelt werden, wenn das Mengenverhältnis von $^{238}_{92}U$-Atomen zu $^{206}_{82}Pb$-Atomen in diesem Mineral gemessen wird. Wir nehmen dabei an, dass nach der Entstehung des Minerals dieses ein in sich geschlossenes System gebildet hat; abgesehen von den Veränderungen durch den radioaktiven Zerfall darf das Mineral keine Nuclide verloren oder aufgenommen haben (diese Annahme ist für kristalline Mineralien in der Regel auch für das gasförmige Radon in der Zerfallsreihe berechtigt; das Gas bleibt im Mineral eingeschlossen und kann vor seinem Zerfall nicht entweichen). Die Menge an $^{206}_{82}Pb$, das eventuell von Anfang an schon vorhanden war, muss berücksichtigt werden.

Beispiel 35.6

In einem Mineral wurde ein Verhältnis von 3920 Atomen $^{238}_{92}U$ zu 915 Atomen $^{206}_{82}Pb$ zu 1 Atom $^{204}_{82}Pb$ gemessen. In uranfreien Bleierzen findet man die stabilen Isotope $^{206}_{82}Pb$ und $^{204}_{82}Pb$ im Mengenverhältnis 17,0 zu 1. Wie alt ist das Mineral?

Die Zerfallskonstante von $^{238}_{92}U$ ist $k = 1{,}551 \cdot 10^{-10}\ a^{-1}$.

Aus dem Mengenverhältnis von $^{206}_{82}Pb$ zu $^{204}_{82}Pb$ in uranfreien Erzen schließen wir, dass unser Mineral anfangs 17 Atome $^{206}_{82}Pb$ pro Atom $^{204}_{82}Pb$ enthielt. Von den gefundenen 915 $^{206}_{82}Pb$-Atomen sind demnach

$$915 - 17 = 898 \text{ Atome } {}^{206}_{82}Pb$$

durch den radioaktiven Zerfall entstanden. Jedes dieser Atome ist aus einem $^{238}_{92}U$-Atom entstanden. Als das Mineral entstand, waren deshalb

$$N_0 = 3920 + 898 = 4818 \text{ Atome } {}^{238}_{92}U$$

vorhanden. Mit der verbliebenen Zahl von $N = 3920$ Atomen $^{238}_{92}U$ berechnen wir mit Gleichung (35.4, S. 596):

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{N_0}{N} = \frac{1}{1{,}551 \cdot 10^{-10}\ a^{-1}} \ln \frac{4818 \text{ Atome}}{3920 \text{ Atome}} = 1{,}330 \cdot 10^9 \text{ Jahre}$$

Andere radioaktive Zerfallsvorgänge können in ähnlicher Weise zur Altersbestimmung herangezogen werden. Die meisten Mineralien enthalten radioaktive Elemente, die dafür geeignet sind; auch Spurenelemente können ausreichend sein. Die ältesten gefundenen irdischen Mineralien sind Zirkon-Kristalle ($ZrSiO_4$); sie sind $4{,}4 \cdot 10^9$ Jahre alt. Das Alter des Sonnensystems (einschließlich der Erde) wird auf $4{,}6 \cdot 10^9$ Jahre geschätzt.

35.8 Künstliche Kernumwandlungen

Ernest Rutherford berichtete 1919 über die Umwandlung von Stickstoff zu Sauerstoff, die beim Bestrahlen von Stickstoff mit α-Teilchen (aus dem Zerfall von $^{214}_{84}$Po) stattfindet. Dies war die erste beobachtete künstliche Umwandlung von einem Element in ein anderes. In den folgenden Jahren wurden tausende von weiteren Kernumwandlungsvorgängen untersucht. Bei der Reaktion wird das Projektil (im Beispiel ein α-Teilchen) von dem beschossenen Kern zunächst aufgenommen. Aus dem entstandenen Kern wird kurz darauf das Nebenprodukt ($^1_1$H) emittiert. Außer α-Teilchen können auch andere Teilchen als Geschosse dienen, zum Beispiel Neutronen, Deuteronen ($^2_1$H-Kerne), Protonen und andere, auch schwere Atomkerne.

Zur Formulierung von solchen Teilchen-Teilchen-Kernreaktionen wird meist eine Kurzschreibweise verwendet, in der das Geschoss und das emittierte Teilchen bezeichnet werden. Die erwähnte Reaktion wird eine (α, p)-Reaktion genannt, weil ein α-Teilchen als Projektil dient und ein Proton emittiert wird. Die vollständige Reaktion wird $^{14}_7$N(α, p)$^{17}_8$O geschrieben (s. Abb. 35.3, S. 596). Weitere Beispiele für Teilchen-Teilchen-Reaktionen sind in Tab. 35.3 aufgeführt.

$$^{14}_7\text{N} + {}^4_2\text{He} \rightarrow {}^{17}_8\text{O} + {}^1_1\text{H}$$

Kurzschreibweise:

$$^{14}_7\text{N}(\alpha, \text{p})^{17}_8\text{O}$$

Das erste künstlich hergestellte, radioaktive Nuclid war $^{30}_{15}$P, das durch eine (α, n)-Reaktion aus $^{27}_{13}$Al erhalten wurde. Es zerfällt durch Positronen-Emission mit einer Halbwertszeit von 2,5 Minuten zu $^{30}_{14}$Si.

$$^{27}_{13}\text{Al} + {}^4_2\text{He} \rightarrow {}^{30}_{15}\text{P} + {}^1_0\text{n}$$

$$^{30}_{15}\text{P} \rightarrow {}^{30}_{14}\text{Si} + {}^0_1\text{e}$$

35.8.1 Teilchen-Beschleuniger

Positiv geladene Projektile werden von den Ziel-Kernen abgestoßen. Die Abstoßung ist vor allem bei schweren Ziel-Kernen groß, da sie eine hohe positive Ladung haben. Mit α-Teilchen aus der Strahlung radioaktiver Substanzen lassen sich nur wenige Kernreaktionen in Gang bringen. Um α-Teilchen und anderen positiv geladenen Ionen eine genügend hohe kinetische Energie zu verleihen, damit sie die elektrostatische Abstoßung überwinden können, verwendet man Teilchen-Beschleuniger. Der **Linearbeschleuniger** ist ein Gerät dieser Art.

Die Teilchen werden durch eine Serie von Rohren beschleunigt, die sich in einer evakuierten Kammer befinden (Abb. 35.6). Ein positiv geladenes Ion aus einer Teilchen-Quelle wird in das Rohr 1 gezogen, das negativ geladen ist. Zu diesem Zeitpunkt sind alle ungeradzahligen Rohre negativ und alle geradzahligen positiv geladen. Wenn das Teilchen Rohr 1 verlässt, werden die Rohre umgepolt. Das Teilchen wird jetzt von Rohr 1 abgestoßen und von Rohr 2 angezogen. Durch Wiederholung des Vorgangs werden die Teilchen immer

Tab. 35.3 Beispiele für Kernumwandlungsreaktionen.

Typ	Reaktion	Radioaktivität des Produkt-Nuclids
(α, n)	$^{75}_{33}$As + $^4_2$He → $^{78}_{35}$Br + $^1_0$n	β^+
(α, p)	$^{106}_{46}$Pd + $^4_2$He → $^{109}_{47}$Ag + $^1_1$H	stabil
(p, n)	$^7_3$Li + $^1_1$H → $^7_4$Be + $^1_0$n	eE
(p, γ)	$^{14}_7$N + $^1_1$H → $^{15}_8$O + γ	β^+
(p, α)	$^9_4$Be + $^1_1$H → $^6_3$Li + $^4_2$He	stabil
(d, p)	$^{31}_{15}$P + $^2_1$H → $^{32}_{15}$P + $^1_1$H	β^-
(d, n)	$^{209}_{83}$Bi + $^2_1$H → $^{210}_{84}$Po + $^1_0$n	α
(n, γ)	$^{59}_{27}$Co + $^1_0$n → $^{60}_{27}$Co + γ	β^-
(n, p)	$^{45}_{21}$Sc + $^1_0$n → $^{45}_{20}$Ca + $^1_1$H	β^-
(n, α)	$^{27}_{13}$Al + $^1_0$n → $^{24}_{11}$Na + $^4_2$He	β^-

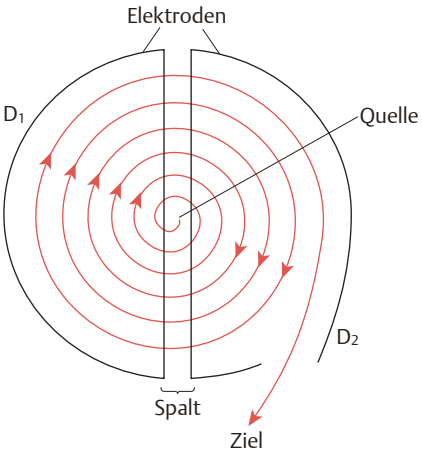


Abb. 35.7 Weg eines Teilchens in einem Cyclotron. Senkrecht zur Spiralbahn befindet sich ein starkes Magnetfeld.

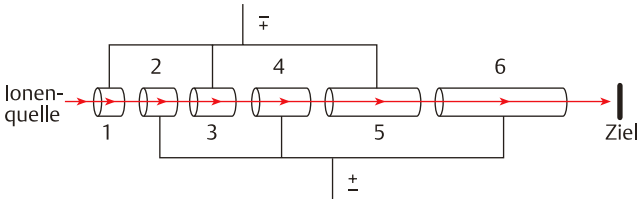


Abb. 35.6 Aufbauprinzip eines Linearbeschleunigers.

mehr beschleunigt. Da die Rohre nach konstanten Zeitintervallen umgepolt werden und gleichzeitig die Teilchengeschwindigkeit zunimmt, muss jedes Rohr länger als das vorangehende sein.

In ähnlicher Weise arbeitet ein **Cyclotron**. Anstelle der Rohre des Linearbeschleunigers treten zunehmend längere Kreisbahnen, auf welche die Teilchen in einem Magnetfeld gezwungen werden (Abb. 35.7). Jedes Mal, wenn die Ionen den Spalt zwischen den halbkreisförmigen Elektroden D_1 und D_2 erreichen, werden diese umgepolt. Für medizinische und andere Anwendungen (Abschnitt 35.11) sind zimmergroße Teilchenbeschleuniger im Handel.

35.8.2 Neutronen als Projektile

Neutronen sind besonders wichtige Projektile, da sie nicht positiv geladen sind und deshalb nicht von den Ziel-Kernen abgestoßen werden. Ein Gemisch aus Beryllium und einem α-Strahler (z. B. $^{226}_{88}Ra$) ist eine geeignete Neutronen-Quelle. Von besonderer Bedeutung sind Kernreaktoren als Neutronen-Quellen (Abschnitt 35.9).

Kernreaktionen zur **Erzeugung von Neutronen:**

$^{9}_{4}Be + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{12}_{6}C + {}^{0}_{1}n$

Neutronen aus Kernreaktionen haben eine hohe kinetische Energie; sie werden **schnelle Neutronen** genannt. Schnelle Neutronen verursachen Kernreaktionen, bei denen ein anderes Teilchen ausgestoßen wird, zum Beispiel (n, α)- oder (n, p)-Reaktionen. **Langsame** oder **thermische Neutronen** erhält man, wenn Neutronen aus einer Kernreaktion durch einen **Moderator** abgebremst werden (Wasser, Paraffin oder Graphit sind Moderatoren). Durch Kollission der Neutronen mit Atomkernen aus dem Moderator nimmt ihre kinetische Energie auf Werte ab, wie sie normale Gasmoleküle haben. Der Beschuss von Atomkernen mit langsamen Neutronen führt zu Neutronen-Einfang-Reaktionen, bei denen kein Teilchen ausgestoßen wird, wie im nebenstehenden Beispiel. Auf diese Weise lassen sich Isotope von fast allen Elementen herstellen.

$^{34}_{16}S + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{35}_{16}S + \gamma$

kurz: $^{34}_{16}S(^{1}_{0}n, \gamma)^{35}_{16}S$

35.8.3 Künstliche Nuclide. Transurane

Durch Kernreaktionen sind Isotope von Elementen hergestellt worden, die in der Natur nicht vorkommen. Isotope von Technetium, Astat und Francium wurden so durch die nebenstehenden Reaktionen erhalten.

$^{96}_{42}Mo + {}^{2}_{1}H \rightarrow {}^{97}_{43}Tc + {}^{1}_{0}n$

$^{209}_{83}Bi + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{211}_{85}At + 2\,{}^{1}_{0}n$

$^{230}_{90}Th + {}^{1}_{1}H \rightarrow {}^{223}_{87}Fr + 2\,{}^{4}_{2}He$

Die Elemente, die im Periodensystem dem Uran folgen, nennt man **Transurane**. Keines dieser Elemente kommt natürlich vor; alle, die bekannt sind, wurden durch Kernreaktionen hergestellt (siehe jedoch Abschnitt 35.9.3, S. 609). Bei einigen der Reaktionen dienen künstliche Nuclide als Ziele; in diesen Fällen verläuft die Herstellung über mehrere Stufen (s. Beispiele in der Randspalte auf der nächsten Seite).

Bisher unbenannte Elemente mit Ordnungszahlen über 112 werden nach Empfehlung der Internationalen Union für Reine und Angewandte Chemie durch Aufzählen der Ziffern der Ordnungszahl und Anfügen der Endung *-ium* gebildet. Die zu verwendenden griechischen bzw. lateinischen Zahlwörter sind

in Tab. 35.4 angegeben. Das Element 117 heißt demnach: *Un + un + sept + ium* = Ununseptium. Das Elementsymbol besteht aus den drei Anfangsbuchstaben der Zahlwörter: Uus für Ununseptium.

Obwohl die längstlebigen bekannten Isotope der schweren Transurane nur kleine Halbwertszeiten haben (Tab. 35.5) und nur wenige Atome davon hergestellt wurden, konnten chemische Experimente durchgeführt werden, welche die Einordnung im Periodensystem der Elemente bestätigen (s. Klapptafel im hinteren Einband).

35.9 Kernspaltung

35.9.1 Kernbindungsenergie

Für jedes Atom, ausgenommen $^{1}_{1}H$, ist die berechnete Summe der Massen der darin enthaltenen Protonen, Neutronen und Elektronen größer als die tatsächliche Atommasse (s. Beispiel 35.**7**). Die Differenz, genannt *Massendefekt*, entspricht der **Kernbindungsenergie**; zum Umrechnungsfaktor von Massen- auf Energieeinheiten (931,494 MeV/u) siehe Seite 592. Die Bindungsenergie entspricht derjenigen Energie, die aufzuwenden wäre, um einen Atomkern in seine Nucleonen zu zerlegen.

Beispiel 35.7

Wie groß ist die Bindungsenergie des $^{35}_{17}Cl$-Kerns?

17 Protonen:	17 · 1,007276 u
18 Neutronen:	18 · 1,008665 u
17 Elektronen:	17 · 0,000549 u
Summe der Masse der Nucleonen:	35,288995 u
gemessene Masse für ein $^{35}_{17}Cl$-Atom:	34,968853 u
Differenz = Massendefekt =	0,320142 u

Kernbindungsenergie:

$$0{,}320142\,u \cdot 931{,}494\,MeV/u = 298{,}210\,MeV$$

Kernbindungsenergie pro Nucleon:

$$\frac{298{,}210\,MeV}{35\,Nucleonen} = 8{,}5203\,MeV/Nucleon$$

Anstelle der Rechnung mit 17 Protonen und 17 Elektronen könnte man auch mit den Massen von 17 H-*Atomen* rechnen. Das Zusammenfügen von einem Elektron und einem Proton zu einem H-Atom ist zwar mit Energieumsatz verbunden, dem ein Massenäquivalent entspricht. Dieses Massenäquivalent ist jedoch vernachlässigbar klein gegenüber dem Massendefekt des Kerns.

Die Bindungsenergien der Nuclide lassen sich besser vergleichen, wenn man sie als Bindungsenergie pro Nucleon angibt. Das ist die Bindungsenergie des Kerns geteilt durch die Zahl seiner Nucleonen. In Abb. 35.8 ist die Bindungsenergie pro Nucleon gegen die Massenzahl für bekannte Nuclide aufgetragen. Verbindet man die Punkte, so kommt man zu einer Kurve, die anfangs steil ansteigt und dann bei den Massenzahlen der Elemente Eisen, Kobalt und Nickel ein flaches Maximum hat. Solange die Zahl der Nucleonen klein ist, bringt ein zusätzliches Nucleon einen stärkeren Zusammenhalt des Kerns. Kerne mit großen Massen sind dagegen weniger stabil als solche mit mittlerer Masse.

Zweierlei energieabgebende Prozesse können aus dem Diagramm von Abb. 35.8 abgelesen werden:

$$^{238}_{92}U + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{239}_{92}U + \gamma$$

$$^{239}_{92}U \rightarrow {}^{239}_{93}Np + {}^{0}_{-1}e$$
Neptunium

$$^{239}_{93}Np \rightarrow {}^{239}_{94}Pu + {}^{0}_{-1}e$$
Plutonium

$$^{239}_{94}Pu + {}^{2}_{1}H \rightarrow {}^{240}_{95}Am + {}^{1}_{0}n$$
Americium

$$^{239}_{94}Pu + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{242}_{96}Cm + {}^{1}_{0}n$$
Curium

$$^{238}_{92}U + {}^{12}_{6}C \rightarrow {}^{244}_{98}Cf + 6\,{}^{1}_{0}n$$
Californium

$$^{252}_{98}Cf + {}^{10}_{5}B \rightarrow {}^{257}_{103}Lr + 5\,{}^{1}_{0}n$$
Lawrencium

$$^{249}_{98}Cf + {}^{18}_{8}O \rightarrow {}^{263}_{106}Sg + 4\,{}^{1}_{0}n$$
Seaborgium

Bei den Elementen 104 bis 118 entspricht die Ordnungszahl der Gruppennnummer des Periodensystems (Element 104 in Gruppe 4 usw.)

Tab. 35.4 Zahlwörter zur Bildung der Namen von Elementen mit Ordnungszahlen über 112.

0	nil
1	un
2	bi
3	tri
4	quad
5	pent
6	hex
7	sept
8	oct
9	enn

Tab. 35.5 Halbwertszeiten der längstlebigen bekannten Isotope einiger Transurane.

$^{244}_{94}Pu$	$8{,}1 \cdot 10^{7}$ a	$^{267}_{104}Rf$	1,3 h
$^{243}_{95}Am$	7370 a	$^{268}_{105}Db$	29 h
$^{247}_{96}Cm$	$1{,}6 \cdot 10^{7}$ a	$^{269}_{106}Sg$	2,1 min
$^{251}_{98}Cf$	898 a	$^{277}_{108}Hs$	11 min
$^{259}_{102}No$	58 min	$^{281}_{111}Rg$	26 s

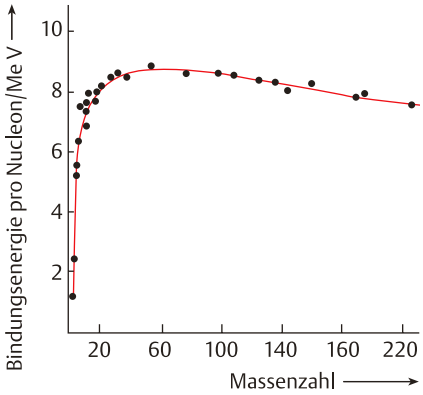


Abb. 35.8 Bindungsenergie pro Nucleon, aufgetragen gegen die Massenzahl für bekannte Nuclide.

Beispiele für **induzierte Kernspaltungsreaktionen** von $^{235}_{92}U$:

$$^{235}_{92}U + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{95}_{39}Y + {}^{138}_{53}I + 3\,{}^{1}_{0}n$$

$$^{235}_{92}U + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{92}_{37}Rb + {}^{140}_{55}Cs + 4\,{}^{1}_{0}n$$

$$^{235}_{92}U + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{90}_{36}Kr + {}^{144}_{56}Ba + 2\,{}^{1}_{0}n$$

Folgereaktionen für die erste der vorgenannten Reaktionen (Zerfall der Primärprodukte):

$$^{95}_{39}Y \xrightarrow{\beta^-} {}^{95}_{40}Zr \xrightarrow{\beta^-} {}^{95}_{41}Nb \xrightarrow{\beta^-} {}^{95}_{42}Mo \text{ stabil}$$

$$^{138}_{53}I \xrightarrow{\beta^-} {}^{138}_{54}Xe \xrightarrow{\beta^-} {}^{138}_{55}Cs \xrightarrow{\beta^-} {}^{138}_{56}Ba \text{ stabil}$$

Deutsches Museum, München

Otto Hahn
* 1879 Frankfurt/Main
† 1968 Göttingen

- **Kernfusion** ist ein Prozess, bei dem zwei sehr leichte Kerne zu einem größeren Kern verschmolzen werden (Abschnitt 35.10).
- **Kernspaltung** ist ein Prozess, bei dem ein schwerer Kern in zwei Kerne mittlerer Masse gespalten wird.

In beiden Fällen werden Nuclide mit höherer Bindungsenergie pro Nucleon gebildet. Es entstehen stabilere Kerne und sehr große Energiemengen werden freigesetzt.

35.9.2 Kernspaltung

Die auf S. 594 beschriebene spontane Kernspaltung wurde erstmals 1938 von Otto Hahn und Friedrich Straßmann beobachtet und von Lise Meitner und Otto Richard Frisch gedeutet. Bei diesem Vorgang wird ein schwerer Kern in zwei leichtere Kerne und einige Neutronen gespalten.

Die Spaltung kann auch durch Beschuss der Kerne *ausgelöst* werden. Von besonderer Bedeutung ist die durch Neutronen-Beschuss ausgelöste Kernspaltung. Als Spaltprodukte können beliebige Kerne auftreten, deren Massenzahl zwischen 30% und 70% der Masse des ursprünglichen Kerns liegt. Bei der mit langsamen Neutronen ausgelösten Spaltung von $^{235}_{92}U$-Kernen werden neben einigen Neutronen jeweils zwei Kerne erhalten, deren Massenzahlen im Bereich von 94 ± 22 und 139 ± 22 liegen (siehe nebenstehende Beispiele). Diese primären Spaltprodulte sind β^--radioaktive Nuclide. $^{235}_{92}U$ hat ein Neutronen/Protonen-Verhältnis von 1,55; für die Spaltprodukte sind dagegen Kerne mit einem Neutronen/Protonen-Verhältnis von 1,25 bis 1,45 stabil. Obwohl bei der Spaltung einige Neutronen frei werden, haben die primären Spaltprodukte zu viele Neutronen.

Jedes der primären Spaltprodukte steht am Anfang einer Zerfallsreihe, bei der meist nach drei oder vier β^--Emissionen ein stabiler Kern erreicht wird. Die Halbwertszeiten der beteiligten Nuclide reichen von Sekundenbruchteilen bis zu vielen Jahren. Als Spaltprodukte von $^{235}_{92}U$ sind mehrere Hundert Nuclide identifiziert worden, die in etwa 90 Zerfallsreihen auftreten. Die bei der Kernspaltung entstehende große Anzahl von radioaktiven Nucliden bedingt die Gefahren, die der Betrieb von Kernreaktoren und die Zündung von Atomwaffen in sich bergen.

Die Spaltung eines $^{235}_{92}U$-Kerns wird durch ein einzelnes Neutron induziert. Bei der Spaltung werden zwei bis vier Neutronen freigesetzt. Im Mittel entstehen etwa 2,5 Neutronen pro Spaltung.

Nicht jedes entstandene Neutron trifft einen Kern. Nehmen wir einfachheitshalber an, dass jede Spaltung zwei Neutronen erzeugt, die ihrerseits Kernspaltungen auslösen (**Reproduktionsfaktor** 2). Nach der ersten Spaltung treten 2 Spaltungen, dann 4, 8, 16, 32 usw. auf; in der *n*-ten Spaltungs-Generation sind es 2^n-Spaltungen. Da jede Spaltung extrem schnell abläuft, kommt es zu einer Explosion. Dabei wird eine riesige Energiemenge freigesetzt, denn bei jeder Spaltung fallen etwa 200 MeV an.

Wenn die Kernspaltung in einer kleinen Probe von $^{235}_{92}U$ stattfindet, dann entweichen die meisten der erzeugten Neutronen aus der Probe, bevor sie weitere Kernspaltungen auslösen können. Wenn die Größe der Probe des spaltbaren Materials dagegen eine bestimmte **kritische Masse** überschreitet, werden genügend viele Neutronen eingefangen, bevor sie aus der Probe entweichen können, und es kommt zur Kettenreaktion und Explosion. Eine Atombombe wird ausgelöst, indem zwei Stücke von spaltbarem Material, jedes mit einer unterkritischen Masse, zu einem Stück von überkritischer Masse zusammengebracht werden. Ein herumirrendes, immer irgendwo vorhandenes Neutron startet die Kettenreaktion.

Bei einigen Kernen wie $^{238}_{92}U$, $^{231}_{91}Pa$, $^{237}_{93}Np$ und $^{232}_{90}Th$ wird die Kernspaltung durch schnelle, aber nicht durch langsame Neutronen ausgelöst. Langsame Neutronen induzieren dagegen die Spaltung von $^{233}_{92}U$, $^{235}_{92}U$ und $^{239}_{94}Pu$. $^{235}_{92}U$ ist im natürlichen Uran nur zu etwa 0,7% enthalten. Die Trennung vom Hauptanteil, $^{238}_{92}U$, ist durch verschiedene Verfahren möglich, aber sehr aufwendig. Eine Trennungsmethode nutzt die unterschiedlich schnelle Diffusion von gasförmigem $^{235}_{92}UF_6$ und $^{238}_{92}UF_6$ durch poröse Trennwände (vgl. Abschnitt 10.8, S. 162). Bei einem anderen Trennverfahren werden sehr schnell laufende Zentrifugen benutzt („Ultrazentrifugen“).

35.9.3 Kernreaktoren

Die kontrollierte Kernspaltung wird in **Kernreaktoren** zur Gewinnung elektrischer Energie durchgeführt, um Neutronen und γ-Strahlen für wissenschaftliche Zwecke zu erzeugen und um Nuclide künstlich herzustellen. Das Bauprinzip eines Druckwasser-Reaktors ist in Abb. 35.9 gezeigt.

Als Brennstoff kann natürliches Uran, natürliches Uran mit einem angereicherten $^{235}_{92}U$-Anteil, $^{239}_{94}Pu$, $^{233}_{92}U$ oder ein Gemisch von diesen eingesetzt werden. Am gebräuchlichsten ist die Verwendung von Natururan, das auf 3 – 5% $^{235}_{92}U$ angereichert ist. Der Brennstoff wird in Form von Presslingen aus UO_2 in Rohren aus Edelstahl oder einer Zirconium-Legierung eingesetzt. Diese „Brennstäbe“ sind von einem Moderator umgeben, der die bei der Kernspaltung entstehenden Neutronen abbremst, damit sie von den $^{235}_{92}U$-Atomen eingefangen werden können (zu schnelle Neutronen werden vom $^{238}_{92}U$ eingefangen und dem Prozess entzogen). Als Moderator dient überwiegend Wasser. Verwendet man schweres Wasser (Deuteriumoxid, $^{2}_{1}H_2O$), so kann man Natururan einsetzen.

Der Neutronen-Reproduktionsfaktor muss nahe bei 1 gehalten werden. Jede Spaltungsreaktion soll also im Mittel ein Neutron produzieren, welches die Reaktionskette in Gang hält. Der Prozess kommt zum Stillstand, wenn der Reproduktionsfaktor unter 1 abfällt. Wenn er deutlich größer als 1 wird, kann die Kettenreaktion gefährlich schnell werden.

Der Prozess wird mit **Kontrollstäben** gesteuert. Die Kontrollstäbe bestehen aus Cadmium, Bor-haltigem Stahl oder anderen Materialien, die leicht Neutronen einfangen (einen großen „Einfangquerschnitt“ für Neutronen haben). Die Kontrollstäbe werden nach Bedarf mehr oder weniger weit zwischen die Brennstäbe eingeschoben.

Bei der Spaltung des Kernbrennstoffs wird eine große Wärmemenge freigesetzt. Sie wird über ein Kühlsystem abgeführt, um außerhalb des Reaktorbe-

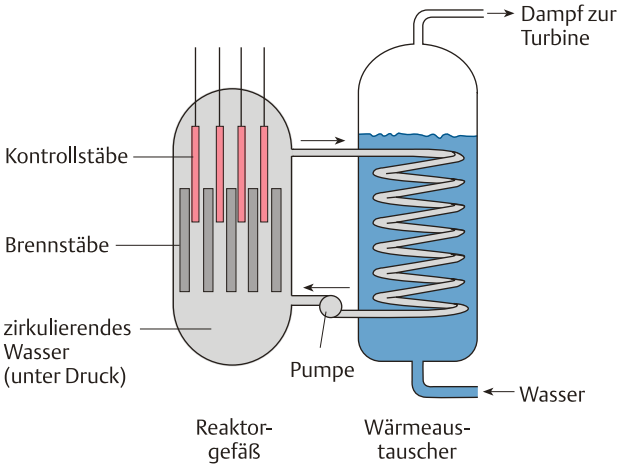


Abb. 35.9 Bauprinzip eines Druckwasser-Reaktors.

Max-Planck-Gesellschaft

Lise Meitner
* 1878 Wien
† 1968 Cambridge

Neutroneneinfang (zur Neutronenflusskontrolle):

$$^{113}_{48}Cd + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{114}_{48}Cd + \gamma$$

$$^{10}_{5}B + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{11}_{5}B + \gamma$$

Anzahl der in Betrieb stehenden Kernkraftwerke und deren Anteil an der Gewinnung elektrischer Energie in verschiedenen Ländern im Jahre 2015:

Frankreich	58	73%
Slowakei	4	52%
Belgien	7	52%
Ungarn	4	51%
Ukraine	15	44%
Schweden	10	43%
Schweiz	5	36%
Tschechien	6	35%
Finnland	4	33%
Spanien	7	20%
USA	99	19%
Großbritannien	16	18%
Russland	33	18%
Deutschland	9	15%
Niederlande	1	3%
Weltweit	437	11%

hälters Dampf zum Antrieb von Turbinen zu erzeugen. Bei dem Aufbau gemäß Abb. 35.9 dient Wasser unter Druck gleichzeitig als Moderator und als Kühlmittel. Um einen sicheren Betrieb des Reaktors zu gewährleisten, sind alle zur Kontrolle wichtigen Teile (z. B. Steuerung der Kontrollstäbe, Kühlkreislauf) mehrfach und unabhängig voneinander vorhanden. Damit auch im Fall schwerwiegender Betriebsstörungen ein Entweichen der radioaktiven Spaltprodukte in die Umwelt verhindert wird, befindet sich das gesamte Reaktorgefäß in einer druckfesten Stahlkugel, die ihrerseits von einem dicken Betonmantel umgeben ist. Trotz dieser Maßnahmen kam es mehrfach zu schweren Zwischenfällen (Harrisburg/USA 1979; Tschernobyl/Ukraine 1986; Fukushima/Japan 2011) mit Freisetzung radioaktiver Spaltprodukte. Die Regierungen Deutschlands und der Schweiz beschlossen 2011, die Kernkraft zur Energieversorgung aufzugeben; in Österreich wurde dies schon 1978 beschlossen.

Während des Betriebs entstehen in den Brennstäben in zunehmendem Maße Spaltprodukte, darunter auch solche, die Neutronen einfangen und damit den Neutronenfluss im Reaktor zunehmend stören. Die Brennstäbe müssen deshalb von Zeit zu Zeit ausgewechselt werden. Die abgebrannten Stäbe enthalten zu ca. 95 % unverbrauchtes Uran, 4 % Spaltprodukte und 1 % Plutonium (das durch Neutroneneinfang aus dem Uran entsteht, vgl. Randspalte auf S. 605). Die ausgedienten Brennstäbe werden zunächst in „Abklingbecken“ unter Wasser gelagert, wobei die instabilsten und deshalb am intensivsten strahlenden Nuclide zerfallen. Das Wasser dient zum Abführen der dabei anfallenden Wärme. Die anschließende Aufarbeitung dient zur Trennung der zahlreichen Spaltprodukte. Es handelt sich um chemische Trennverfahren, die wegen der großen Zahl der anwesenden Elemente und wegen deren Radioaktivität sehr aufwendig sind. Produkte der Aufarbeitung sind neben unverbrauchtem Uran die Isotope vieler Elemente, die in Medizin, Technik und Wissenschaft von Bedeutung sind (vgl. Abschnitt 35.11, S. 610). Diejenigen Spaltprodukte, für die es keine Verwendung gibt, müssen an einem sicheren Ort für Jahrtausende unterirdisch gelagert werden, wo ihre Strahlung keine Schäden anrichten kann.

Auch wer gegenüber dem Betrieb von Kernreaktoren eine ablehnende Haltung einnimmt, muss daran interessiert sein, dass es eine sichere Endlagerstätte für die bisher angefallenen radioaktiven Abfälle gibt. Es ist unverantwortlich, die bereits existierenden Abfälle über lange Zeiträume in oberirdischen Hallen zu lagern.

Beispiel 35.8

Wir betrachten die Kernspaltung von $^{235}_{92}U$ und die anschließenden β^--Zerfallsvorgänge der Primärprodukte bis zum Entstehen der stabilen Nuclide $^{95}_{42}Mo$ und $^{138}_{56}Ba$:

$$^{235}_{92}U \rightarrow \ \rightarrow \ \rightarrow \ ^{95}_{42}Mo + {}^{138}_{56}Ba + 2\,{}^{1}_{0}n + 6\,{}^{0}_{-1}e$$

Wie groß ist die freigesetzte Energie
a. in MeV pro Spaltungsprozess,
b. in kJ pro Gramm Uran?

Berechnung des Massenverlustes:

$$\Delta m = A_r(^{235}_{92}U) - A_r(^{95}_{42}Mo) - A_r(^{138}_{56}Ba) - 2\,A_r(^{1}_{0}n) - 6\,A_r(e)\ u$$
$$= (235{,}0439 - 94{,}9058 - 137{,}9052 - 2 \cdot 1{,}0087 - 6 \cdot 0{,}00055)\ u$$
$$= 0{,}2122\ u$$

Umrechnung auf Energieeinheiten:
a. $\Delta E = 0{,}2122\ u \cdot 931{,}5\ MeV/u = 197{,}7\ MeV$
b. Wenn pro Atom $^{235}_{92}U$ eine Masse von 0,2122 u verloren wird, sind das 0,2122 g pro Mol $^{235}_{92}U$. Nach der Einstein-Formel entspricht das einer Energie von:

$$\Delta E = \Delta m \cdot c^2$$
$$= 0{,}2122 \cdot 10^{-3}\ kg/mol \cdot (2{,}998 \cdot 10^8\ m/s)^2 = 1{,}907 \cdot 10^{13}\ J/mol$$

•••

Durch Kernspaltung von 1 Gramm $^{235}_{92}U$ erhält man:

$$\Delta E = \frac{1{,}907 \cdot 10^{13}\ \text{J/mol}}{235\ \text{g/mol}} = 8{,}115 \cdot 10^{10}\ \text{J/g}$$

Zum Vergleich: um die gleiche Energiemenge durch Verbrennung von Kohle zu erhalten, sind $2{,}4 \cdot 10^6$ g = 2,4 Tonnen Kohle notwendig.

Kernreaktoren kommen auch in der Natur vor. In Uran-Lagerstätten in der Gegend von Oklo (Gabun) ist einerseits der Anteil von $^{235}_{92}U$ geringer als sonst, andererseits findet man dort die typischen Spaltprodukte von $^{235}_{92}U$ und auch von $^{239}_{94}Pu$. Nach der Isotopenverteilung war hier vor $1{,}8 \cdot 10^9$ Jahren ein natürlicher Kernreaktor einige hunderttausend Jahre lang in Betrieb. Damals lag der $^{235}_{92}U$-Gehalt im natürlichen Uran noch bei 3 % – ähnlich hoch wie im angereicherten Uran heutiger Brennstäbe. Durch den Einfluss von Grundwasser schaltete sich der Reaktor periodisch an und ab. Solange das Uran von Wasser umgeben war, das als Moderator wirkte, fand die Kernspaltung statt. Dabei erhitzte sich das Wasser und verdampfte, worauf die Kernspaltung zum Erliegen kam. Nachdem sich der Reaktor abgekühlt hatte und neues Grundwasser nachgesickert war, kam sie wieder in Gang.

35.10 Kernfusion

Bei der Kernfusion werden sehr leichte Kerne zu schwereren Kernen verschmolzen. Die Kurve der Bindungsenergien in Abb. 35.8 (S. 606) lässt höhere Energieausbeuten als bei Kernspaltungsreaktionen erwarten. Die von der Sonne abgestrahlte Energie stammt aus Reaktionen, bei denen Wasserstoff-Kerne zu Helium-Kernen verschmolzen werden. Man nimmt dabei Reaktionen an, wie sie nebenstehend angegeben sind.

$$^1_1H + {}^1_1H \rightarrow {}^2_1H + {}^0_1e$$

$$^2_1H + {}^1_1H \rightarrow {}^3_2He + \gamma$$

$$^3_2He + {}^3_2He \rightarrow {}^4_2He + 2\,{}^1_1H$$

Um die Fusion von zwei Kernen zu erreichen, muss die starke elektrostatische Abstoßung zwischen ihnen überwunden werden. Damit sich die Kerne nahe genug kommen können, müssen sie mit sehr hoher Energie zusammentreffen. Diese Bedingung wird bei extrem hohen Temperaturen (ca. 10^8 K) erfüllt; so eingeleitete Kernreaktionen werden **thermonukleare Reaktionen** genannt. In der Wasserstoffbombe wird die Fusion von Wasserstoff-Atomen nach Energiezufuhr aus einer Kernspaltungsbombe erreicht.

Bei den sehr hohen Temperaturen, die für Fusionsreaktionen in Betracht kommen, existieren weder Moleküle noch Atome; alle Atome sind ionisiert. Dieser Zustand der Materie wird **Plasma** genannt. Ein Plasma besteht aus einem extrem heißen Gas aus Kationen und Elektronen.

Zum Bau eines Kernfusionsreaktors müssen Mittel gefunden werden, um ein Plasma in einem kleinen Volumen zusammenzuhalten und gleichzeitig die notwendigen hohen Temperaturen zu erzielen. Sehr viel Forschungsaufwand wird darauf verwandt, um herauszufinden, wie ein heißes Plasma durch starke Magnetfelder in einem begrenzten Raum festgehalten werden kann, denn für die notwendigen Temperaturen gibt es kein Gefäßmaterial.

Die Fusionsreaktion von Deuterium und Tritium zu Helium scheint in ihrer Durchführbarkeit am aussichtsreichsten zu sein. Sie hat eine relativ „kleine“ Aktivierungsenergie („niedrige“ Zündtemperatur) und setzt eine große Energiemenge frei. Deuterium (^2_1H) kommt in der Natur in ausreichender Menge vor (natürlicher Anteil im Wasserstoff 0,0145 %). Der Bedarf an Tritium (^3_1H) lässt sich dagegen nicht aus natürlichen Quellen gewinnen. Man könnte es aber im Fusionsreaktor selbst aus Lithium erzeugen.

$$^2_1H + {}^3_1H \rightarrow {}^4_2He + {}^1_0n$$

$$^1_0n + {}^6_3Li \rightarrow {}^3_1H + {}^4_2He$$

$$^1_0n + {}^7_3Li \rightarrow {}^3_1H + {}^4_2He + {}^1_0n$$

Als Energiequelle hätte die kontrollierte Kernfusion mehrere Vorteile gegenüber der Kernspaltung. Der Brennstoff steht in viel größeren Mengen zur Verfügung. Der Umgang mit Neutronen und mit Tritium ist zwar nicht gefahrlos,

denn Tritium ist ein β^--Strahler mit einer Halbwertszeit von 12,33 Jahren; aber anders als bei der Kernspaltung werden keine großen Mengen von radioaktiven Abfallstoffen erzeugt.

Beispiel 35.9

Wie groß ist die freigesetzte Energie in Joule pro Gramm Brennstoff für folgende Fusionsreaktion?

$$\underset{2{,}01410\,\text{u}}{{}^{2}_{1}\text{H}} + \underset{3{,}01605\,\text{u}}{{}^{3}_{1}\text{H}} \rightarrow \underset{4{,}00260\,\text{u}}{{}^{4}_{2}\text{He}} + \underset{1{,}00866\,\text{u}}{{}^{1}_{0}\text{n}}$$

Berechnung des Massenverlustes:

$$\Delta m = (2{,}01410 + 3{,}01605 - 4{,}00260 - 1{,}00866)\,\text{u}$$
$$= 0{,}01889\,\text{u}$$

Bezogen auf molare Mengen ist der Massenverlust 0,01889 g/mol. Die entsprechende Energie beträgt:

$$\Delta E = \Delta m \cdot c^2$$
$$= 0{,}01889 \cdot 10^{-3}\,\text{kg/mol} \cdot (2{,}998 \cdot 10^{8}\,\text{m/s})^2$$
$$= 1{,}698 \cdot 10^{12}\,\text{J/mol}$$

Diese Energie wird aus 2,01410 + 3,01605 = 5,03015 g Brennstoff erhalten.

Aus einem Gramm sind es:

$$\Delta E = \frac{1{,}698 \cdot 10^{12}\,\text{J/mol}}{5{,}03015\,\text{g/mol}}$$
$$= 3{,}376 \cdot 10^{11}\,\text{J/g}$$

Aus der gleichen Masse Brennstoff erhält man somit mehr als die vierfache Energiemenge im Vergleich zur Spaltung von ^{235}U (Beispiel 35.8), und mehr als das zehnmillionenfache im Vergleich zur Verbrennung von Kohlenstoff.

35.11 Verwendung von radioaktiven Nucliden

Radioaktive Nuclide finden vielerlei Verwendung. Ein Teil wird bei der Aufbereitung von abgebrannten Brennstäben aus Kernreaktoren gewonnen. Andere werden gezielt hergestellt, indem eine Precursor-Substanz eine Zeit lang in einen Kernreaktor eingebracht wird, wobei das gewünschte Nuclid durch Neutroneneinfang entsteht. Wieder andere werden in Teilchenbeschleunigern hergestellt.

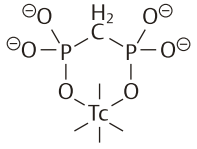
- Wegen ihrer fortwährenden Energieabgabe dienen radioaktive Stoffe als *wartungsfreie Energiequellen* zur elektrischen Stromerzeugung an abgelegenen oder schlecht zugänglichen Orten. Zum Beispiel wird ^{238}Pu als Energiequelle in Satelliten und in Herzschrittmachern verwendet, ^{90}Sr in Navigationsbojen und in abgelegenen Wetterstationen.
- *Gamma-Radiographie* ist ein Verfahren zur Untersuchung des Inneren und zur Messung der Dicke von Werkstücken, zum Beispiel Stahlplatten. Auf der einen Seite wird eine radioaktive Quelle (z. B. ^{60}Co) und auf der anderen Seite ein Zählinstrument angebracht. Aus der Absorption durch das Werkstück kann seine Dicke ermittelt werden. In gleicher Art wird die Füllhöhe in Tanks und Getränkepackungen mit einer Strahlungsquelle aus ^{137}Cäsium oder ^{241}Americium kontrolliert.
- Der *Verschleiß von Maschinenteilen* kann gemessen werden, wenn das zu untersuchende Teil zuerst mit Protonen, Deuteronen oder α-Teilchen aus

einem Teilchenbeschleuniger beschossen wird. Dabei entstehen in der Oberfläche Radionuclide, zum Beispiel ^{56}Co aus ^{56}Fe. Nachdem die Maschine eine bestimmte Zeit lang gearbeitet hat, wird gemessen, wie viel radioaktiver Abrieb sich im Schmieröl angesammelt hat.

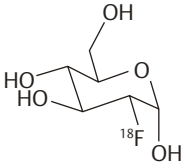
$$^{56}_{26}\mathrm{Fe} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{56}_{27}\mathrm{Co} + 2\,{}^{1}_{0}\mathrm{n}$$
$$t_{1/2} = 77{,}3\ \mathrm{d}$$

- *Ionisations-Rauchmelder* enthalten eine sehr geringe Menge $^{241}AmO_2$ ($t_{1/2}$ = 433 a). Die α-Strahlung ionisiert die Luft zwischen zwei Elektroden, zwischen denen ständig ein konstanter, schwacher elektrischer Strom durch die ionisierte Luft fließt. Rauchpartikel absorbieren die Ionen, und der verringerte Stromfluss löst Alarm aus.
- Ölleitungen werden häufig nacheinander zum Transport unterschiedlicher *Erdöl-Derivate* benutzt. Der letzten Portion eines Derivats wird eine kleine Menge eines radioaktiven Nuclids zugesetzt, um damit das Ende von einem Derivat und den Beginn des nächsten Derivats zu markieren. Mit der Strahlung kann ein automatisches Ventilsystem aktiviert werden, das die Flüssigkeiten in verschiedene Vorratsbehälter leitet.
- Mit radioaktiver Strahlung können *Nahrungsmittel konserviert* werden. Kartoffeln können daran gehindert werden zu treiben. Insekten auf Getreide können eliminiert werden. Bakterien, die zum Verderb von Nahrungsmitteln führen, können abgetötet werden. Die Nahrungsmittel selbst werden dadurch nicht strahlend.
- Mit harten γ-Strahlen aus ^{60}Co oder ^{24}Na werden medizinische Geräte, Prothesen und Spendeorgane sterilisiert.
- Zur Untersuchung der *Ausbreitung von Schadstoffen im Grundwasser* werden verschiedene Isotope eingesetzt. In einen Injektionsbrunnen wird eine Portion eines *Tracers* eingebracht; das ist idealerweise der Stoff, dessen Ausbreitung untersucht werden soll, jedoch mit einem eingebauten strahlenden Isotop. Die Messung der ankommenden Radioaktivität in Probebrunnen gibt Auskunft über die Fließgeschwindigkeit und -richtung, den Einfluss von Regen usw. Geeignete Isotope sind zum Beispiel Tritium, ^{14}C, ^{24}Na, ^{32}Si, ^{36}Cl.
- Radioaktive Tracer eignen sich zur *Lecksuche* bei Erdöl- oder Wasserleitungen. Es werden kurzlebige γ-Strahler wie $^{99\,m}$Tc verwendet, so dass keine Notwendigkeit besteht, die Leitung vorher auszugraben, und danach keine radioaktive Belastung verbleibt.
- In der *Medizin* werden verschiedene radioaktive Nuclide eingesetzt. Zur Diagnose dienen γ-Strahler, zur Therapie β^--Strahler, deren Reichweite im Gewebe einige Millimeter beträgt. So wird die Strahlung von ^{60}Co, einem β^--Strahler, zur Krebstherapie eingesetzt; dabei wird ausgenutzt, dass Krebszellen gegen Strahlung empfindlicher sind als gesunde Zellen. Das Nuclid ^{131}I, ein β- und γ-Strahler mit einer Halbwertszeit von 8,04 Tagen, dient zur Diagnose und Behandlung der Funktion der Schilddrüse, da Iod sich in dieser Drüse ansammelt. Der Patient nimmt eine geringe Menge ^{131}I in Form von NaI zu sich. Die Aufnahme des radioaktiven Iods durch die Schilddrüse wird durch Messung der γ-Aktivität verfolgt. So kann festgestellt werden, ob die Schilddrüse über- oder unteraktiv arbeitet. ^{131}I reichert sich auch in Metastasen von Schilddrüsen-Krebs an; durch Messung der Herkunft der γ-Strahlen können sie lokalisiert und mit der β-Strahlung abgetötet werden. Leicht zugängliche Tumoren können mit Nadeln bestrahlt werden, deren Spitze aus ^{198}Au besteht (β^--Strahler, $t_{1/2}$ = 2,7 d).

  Für diagnostische Zwecke werden $^{99\,m}$Tc-Verbindungen besonders häufig eingesetzt. ^{99m}Tc ist eine angeregte (metastabile) Spezies von ^{99}Tc, die nur γ-Strahlen mit einer Halbwertszeit von sechs Stunden emittiert, womit die Strahlenbelastung gering ist. Es entsteht durch β^--Zerfall aus ^{99}Mo. In Kliniken hat man einen ^{99m}Tc-Generator in Form eines Ionenaustauschers, der mit $^{99}MoO_4^{2-}$-Ionen beladen ist. Das laufend entstehende ^{99m}Tc wird bei Bedarf als $^{99m}TcO_4^-$ mit einer NaCl-Lösung aus dem Ionenaustauscher ausgewaschen und zum Beispiel mit Methylendiphosphonat umgesetzt. ^{99m}Tc-Methylendi-

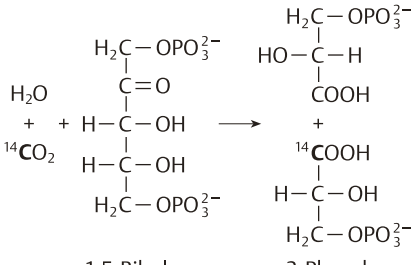


An ein ^{99m}Tc(IV)-Atom gebundenes Methylendiphosphonat $[H_2C(PO_3)_2]^{4-}$.



2-^{18}Fluor-2-desoxyglucose

$$^{18}_{8}O + {}^{1}_{1}H \rightarrow {}^{18}_{9}F + {}^{1}_{0}n$$



1,5-Ribulose-diphosphat

3-Phospho-D-glycerinsäure

phosphonat lagert sich im Knochengewebe bevorzugt dort an, wo sich Krebs-Metastasen befinden. Mit einer strahlenempfindlichen Bildplatte kann die Lage der Metastasen sichtbar gemacht werden.

- Die *Positronen-Emissions-Tomographie* (PET) ist ein diagnostisches Verfahren, um Krebszellen genau zu lokalisieren. Aufgrund des erhöhten Stoffwechsels in solchen Zellen reichert sich dort zuvor verabreichte 2-^{18}Fluor-2-desoxyglucose an. ^{18}Fluor ist ein Positronen-Strahler. Kaum ist ein Positron emittiert, trifft es ein Elektron, was sofort zu einer Teilchen-Antiteilchen-Annihilation führt, d. h. zu einem Zerstrahlen unter Bildung von zwei γ-Quanten, die in genau entgegengesetzte Richtungen mit einer Energie von je 511 keV auseinanderfliegen. Die Richtungen werden mit einem ringförmig um den Patienten angeordneten Szintillationsdetektor gemessen. ^{18}Fluorid wird am Ort mit einem Teilchenbeschleuniger aus Protonen und $^{18}OH_2$ gewonnen und sofort anschließend durch Substitutionsreaktion an Glucose gebunden. Es hat eine Halbwertszeit von 110 Minuten.
- Die *radioaktive Markierung* von Verbindungen ist ein wertvolles Hilfsmittel, um Reaktionsmechanismen und den Verlauf von chemischen Reaktionen zu untersuchen. Die Aufklärung des Ablaufs der Zersetzung von radioaktiv markiertem Thiosulfat wird auf Seite 400 behandelt. Die Erforschung biochemischer Reaktionen ist durch die sehr kleinen Substanzmengen und Konzentrationen bei Anwesenheit tausender anderer Verbindungen erschwert. Wird eine bestimmte Verbindung mit Tritium oder ^{14}C markiert und verfolgt man, welche radioaktiven Produkte daraus entstehen, lässt sich der Reaktionsverlauf ermitteln. So gelang die Aufklärung der biochemischen Vorgänge bei der Photosynthese durch den Einsatz von $^{14}CO_2$. Als erster Schritt wurde die Anlagerung des $^{14}CO_2$ an den phosphorylierten Zucker Ribulose-1,5-diphosphat (eine Pentose) identifiziert. Es folgt die Spaltung zu 3-Phosphoglycerinsäure, wobei sich alles ^{14}C in der Carboxy-Gruppe der Hälfte des Produkts befindet. Die Reaktionen werden durch das Enzym *Ribulosebisphosphat-Carboxylase-Oxygenase (RubisCO)* katalysiert, das Hauptbestandteil in Blättern ist.
- Die Bestimmung der Werte von sehr geringen *Dampfdrücken und Löslichkeiten* wird durch radioaktive Markierung ermöglicht. Um die Löslichkeit eines nur gering löslichen Stoffes zu messen, wird ein radioaktives Nuclid eingebaut. Die Aktivität einer gesättigten Lösung der Probe im Vergleich zur Aktivität der festen Probe gibt Aufschluss über die Löslichkeit. Auf diese Weise wurden zum Beispiel die Löslichkeiten von Bariumsulfat (markiert mit ^{35}S), PbI_2 (markiert mit ^{131}I) und $NH_4MgPO_4 \cdot 6\,H_2O$ (markiert mit ^{32}P) ermittelt.
- *Aktivierungsanalyse* ist eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Gehalts von Elementen in einer Probe. Die Probe wird mit geeigneten nuklearen Projektilen, in der Regel mit Neutronen, beschossen. Die Atome in der Probe fangen die Neutronen ein, wobei radioaktive Nuclide entstehen. Durch Messung der radioaktiven Emissionen der Probe können die Nuclide identifiziert und ihr Mengenanteil bestimmt werden. Mehr als 50 Elemente können so bestimmt werden. Die Methode ist besonders geeignet, um Elemente zu bestimmen, die nur in geringen Spurenmengen anwesend sind.
- *Mößbauer-Spektroskopie* ist eine Methode zur Untersuchung des Valenzzustandes von Atomen. Eine feste Probe wird mit γ-Strahlen bestrahlt, ein Detektor misst die Intensität der Strahlung, welche die Probe durchdrungen hat. Sind die Atome der Probe und die Atome, welche die γ-Strahlung aussenden, gleich und befinden sich in gleicher chemischer Umgebung, wird resonante Absorption beobachtet, die γ-Strahlung wird von der Probe stark absorbiert. Unterschiede in der chemischen Umgebung der Atome der Probe bewirken kleine Veränderungen in den Energieniveaus der Atomkerne. Indem man den γ-Strahler mit variabler Geschwindigkeit relativ zur Probe bewegt und den dabei auftretenden Doppler-Effekt ausnutzt, kann man die geringfügig frequenzveränderte Strahlung wieder zur Resonanzabsorption

bringen. Für jede zu untersuchende Atomsorte wird eine eigene γ-Strahlenquelle benötigt. Zum Beispiel wird für die Mößbauer-Spektroskopie an ^{57}Fe eine ^{57}Co-Strahlungsquelle benutzt. ^{57}Co geht durch Elektroneneinfang in angeregtes ^{57}Fe* über, welches durch Emission der gewünschten γ-Strahlung in den Grundzustand übergeht.

Übungsaufgaben

(Lösungen s. S. 662)

Radioaktivität

35.1 Formulieren Sie die Gleichungen für folgende Zerfallsreaktionen:

a. α-Emission von $^{193}_{83}$Bi

b. β^--Emission von $^{27}_{12}$Mg

c. β^+-Emission von $^{68}_{34}$Se

d. α-Emission von $^{230}_{92}$U

e. β^--Emission von $^{24}_{10}$Ne

f. Elektronen-Einfang von $^{71}_{32}$Ge

g. Elektronen-Einfang von $^{75}_{34}$Se

h. α-Emission von $^{212}_{86}$Rn

i. α-Emission von $^{210}_{84}$Po

j. β^--Emission von $^{60}_{27}$Co

k. β^+-Emission von $^{60}_{30}$Zn

35.2 Formulieren Sie Gleichungen für die Kernspaltung der folgenden Nuclide; nehmen Sie jeweils zwei gleiche Kerne und vier Neutronen als Reaktionsprodukte an.

a. $^{250}_{96}$Cm

b. $^{256}_{100}$Fm

35.3 Das Nuclid $^{230}_{90}$Th zerfällt durch α-Emission zu $^{226}_{88}$Ra. Die Atommassen sind:

$^{230}_{90}$Th 230,033131 u

$^{226}_{88}$Ra 226,025406 u

$^{4}_{2}$He 4,002603 u

Welche Energie wird freigesetzt?

35.4 Berechnen Sie die freigesetzte Energie bei der Zerfallsreaktion

$^{223}_{89}\text{Ac} \rightarrow {}^{219}_{87}\text{Fr} + \alpha$

Atommassen: $^{223}_{89}$Ac 223,01914 u

$^{219}_{87}$Fr 219,00925 u

$^{4}_{2}$He 4,00260 u

35.5 Wie groß sind die Zerfallsenergien für folgende Prozesse?

a. $^{25}_{11}$Na, β^-
$A_r(^{25}_{11}\text{Na}) = 24{,}98995$ $A_r(^{25}_{12}\text{Mg}) = 24{,}98584$

b. $^{28}_{13}$Al, β^-
$A_r(^{28}_{13}\text{Al}) = 27{,}9819$ $A_r(^{28}_{14}\text{Si}) = 27{,}9769$

c. $^{41}_{20}$Ca, eE
$A_r(^{41}_{20}\text{Ca}) = 40{,}962278$ $A_r(^{41}_{19}\text{K}) = 40{,}961825$

d. $^{123}_{53}$I, eE
$A_r(^{123}_{53}\text{I}) = 122{,}90556$ $A_r(^{123}_{52}\text{Te}) = 122{,}904278$

35.6 Beim Zerfall eines Nuclids durch α-Emission entsteht $^{140}_{58}$Ce. Die Zerfallsenergie beträgt 1,956 MeV.

$A_r(^{140}_{58}\text{Ce}) = 139{,}9054$; $A_r(^{4}_{2}\text{He}) = 4{,}0026$.

Welches ist das ursprüngliche Nuclid und welche Atommasse hat es?

35.7 Bei dem Zerfall $^{39}_{17}\text{Cl} \rightarrow {}^{39}_{18}\text{Ar} + \beta^-$ werden 3,44 MeV freigesetzt. $A_r(^{39}_{18}\text{Ar}) = 38{,}96432$. Welche Atommasse hat $^{39}_{17}$Cl?

35.8 Wenn $^{41}_{20}$Ca ein Elektron einfängt, werden 0,422 MeV freigesetzt. $A_r(^{41}_{20}\text{Ca}) = 40{,}962278$. Welches Nuclid entsteht? Welche Masse hat es?

Zerfallsgeschwindigkeit, Zerfallsreihen

35.9 Welcher Massenanteil der folgenden Nuclide ist nach den angegebenen Zeiten t noch vorhanden?

a. $^{55}_{27}$Co ($t_{1/2}$ = 17,5 h) nach 24 h

b. $^{194}_{79}$Au ($t_{1/2}$ = 39,5 h) nach 24 h

35.10 $^{59}_{26}$Fe hat eine Halbwertszeit von 44,6 Tagen. Wie lange dauert es, bis 95,0 % davon zerfallen sind?

35.11 $^{65}_{30}$Zn hat eine Halbwertszeit von 243,8 Tagen. Wie lange dauert es, bis 10,0 % davon zerfallen sind?

35.12 Beim Zerfall von $^{195}_{79}$Au verbleiben nach 60,0 Tagen 79,8 % der ursprünglichen Menge. Wie groß sind die Zerfallskonstante und die Halbwertszeit?

35.13 Beim Zerfall von $^{208}_{84}$Po verbleibt nach einem Jahr noch 78,7 % der ursprünglichen Menge. Wie groß sind die Zerfallskonstante und die Halbwertszeit?

35.14 Eine Probe von $^{45}_{20}$Ca, einem β^--Strahler, hat eine Aktivität von 4000 Bq. Nach 60 Tagen ist die Aktivität auf 3100 Bq abgefallen. Welche Halbwertszeit hat $^{45}_{20}$Ca?

35.15 $^{134}_{53}$I, ein β^--Strahler, hat eine Halbwertszeit von 52,6 Minuten. Wie viele $^{134}_{53}$I-Atome sind in einer Probe vorhanden, die eine Aktivität von 5550 Bq hat? Welche Masse hat die Probe?

35.16 $^{24}_{11}$Na hat eine Halbwertszeit von 15,02 Stunden. Welche Aktivität hat eine Probe von 0,10 mg $^{24}_{11}$Na? Die Atommasse dieses Nuclids ist 23,99 u.

35.17 Kohlenstoff aus der Mitte des Stamms eines lebenden Sequoia-Baums hat eine Aktivität von 11 $^{14}_{6}$C-Zerfällen pro Minute pro Gramm Kohlenstoff, während es beim Kohlenstoff aus der Rinde 15 $^{14}_{6}$C-Zerfälle pro Minute und Gramm sind. Wie alt ist der Baum?
$t_{1/2}(^{14}_{6}\text{C}) = 5730$ a.

35.18 Ein Liter Milch enthält 1,39 g Kalium. Welche, vom $^{40}_{19}$K herrührende Aktivität (in Becquerel) hat 1 L Milch? $t_{1/2}(^{40}_{19}\text{K}) = 1{,}28 \cdot 10^9$ a; der natürliche Anteil von $^{40}_{19}$K in Kalium beträgt 0,0118 %; ein Jahr ist $3{,}156 \cdot 10^7$ s lang.

35.19 Berechnen Sie die Aktivität (in Bq) von je 1,0 g natürlichem Uran, Thorium, Platin, Rhenium und Rubidium mit Hilfe der Zahlenwerte von Tab. 35.2 (S. 601). Verwenden Sie die mittleren Atommassen der Elemente zur Berechnung der in 1 g enthaltenen Anzahl von Atomen; 1 a = $3{,}156 \cdot 10^7$ s.

35.20 $^{237}_{93}$Np hat eine Halbwertszeit von $2{,}1 \cdot 10^6$ a. Das Alter der Erde wird auf $4{,}6 \cdot 10^9$ a geschätzt. Welcher Anteil des $^{237}_{93}$Np, das zur Zeit der Entstehung der Erde vorhanden war, ist bis zur Gegenwart übriggeblieben?

35.21 $^{232}_{90}$Th kommt natürlich vor. Es zerfällt durch die Serie folgender Prozesse:
α, β^-, β^-, α, α, α, α, β^-, β^- und α
Geben Sie die Nuclide der Zerfallsreihe in ihrer Reihenfolge an.

35.22 Das künstliche Nuclid $^{150}_{66}$Dy zerfällt durch die Serie folgender Prozesse:
eE, β^+, α und α
Geben Sie die Nuclide der Zerfallsreihe in ihrer Reihenfolge an.

35.23 Geben Sie die Zerfallsreihe für das künstliche Nuclid $^{215}_{89}$Ac an, in der folgende Prozesse stattfinden:
α, α, eE, β^+ und eE.

Kernreaktionen

35.24 Schreiben Sie die Gleichungen für folgende Kernreaktionen aus (d steht für $^{2}_{1}$H):

a. $^{35}_{17}\text{Cl}(\text{n}, \alpha)$
b. $^{9}_{4}\text{Be}(\text{p}, \text{n})$
c. $^{75}_{33}\text{As}(\text{d}, 2\text{n})$
d. $^{24}_{12}\text{Mg}(\text{d}, \alpha)$
e. $^{133}_{55}\text{Cs}(\alpha, 4\text{n})$
f. $^{209}_{83}\text{Bi}(\text{p}, 8\text{n})$
g. $^{65}_{29}\text{Cu}(^{12}_{6}\text{C}, 3\text{n})$
h. $^{7}_{3}\text{Li}(^{3}_{1}\text{H}, \alpha)$

35.25 Welches ist das Ausgangsnuclid bei Reaktionen, die zu den angegebenen Produkten führen (d steht für $^{2}_{1}$H):

a. $(\alpha, \text{n})^{13}_{7}\text{N}$
b. $(\text{n}, \alpha)^{3}_{1}\text{H}$
c. $(\text{d}, \text{n})^{8}_{4}\text{Be}$
d. $(\text{p}, \gamma)^{13}_{7}\text{N}$
e. $(\text{p}, \text{n})^{96}_{43}\text{Tc}$
f. $(\text{d}, \text{p})^{76}_{33}\text{As}$
g. $(\alpha, \text{p})^{48}_{22}\text{Ti}$

35.26 Einige Transurane wurden durch Kernreaktionen der angegebenen Art hergestellt. Von welchem Nuclid wurde jeweils ausgegangen?

a. $(^{13}_{6}\text{C}, 4\text{n})^{257}_{104}\text{Rf}$
b. $(^{15}_{7}\text{N}, 4\text{n})^{260}_{105}\text{Db}$
c. $(\text{d}, \text{n})^{239}_{93}\text{Np}$
d. $(\alpha, 2\text{n})^{241}_{96}\text{Cm}$
e. $(\alpha, \text{p})^{247}_{97}\text{Bk}$
f. $(^{9}_{4}\text{Be}, \alpha 3\text{n})^{252}_{100}\text{Fm}$

Kernspaltung und Kernfusion

35.27 Wie groß ist die Kernbindungsenergie pro Nucleon für $^{64}_{30}$Zn?

$A_r(^{1}_{1}\text{H}) = 1{,}00783$ $A_r(\text{n}) = 1{,}00866$ $A_r(^{64}_{30}\text{Zn}) = 63{,}92914$

35.28 $^{41}_{19}$K hat eine Kernbindungsenergie von 8,57584 MeV/Nucleon. Welche Atommasse (in u) hat $^{41}_{19}$K?

$A_r(\text{n}) = 1{,}00866$ $A_r(^{1}_{1}\text{H}) = 1{,}00783$

35.29 Bei einem Kernspaltungsprozess zerfallen die Primärprodukte zu den angegebenen stabilen Produkten:

$^{235}_{92}$U	→	$^{94}_{40}$Zr	+	$^{140}_{58}$Ce	+	$^{1}_{0}$n	+ $6\,^{0}_{-1}$e
235,0439 u		93,9063 u		139,9054 u		1,0087u	$6 \cdot (0{,}00055)$u

Wie groß ist die freigesetzte Energiemenge
a. für eine Spaltung
b. für die Spaltung von 1 g $^{235}_{92}$U?

35.30 Wie groß ist die freigesetzte Energie bei der Fusion von einem Gramm Brennstoff nach der Reaktion

$^{2}_{1}$H	+	$^{1}_{1}$H	→	$^{3}_{1}$He?
2,01410 u		1,00783 u		3,01603 u

35.31 Jedes der folgenden Nuclide ist ein Spaltprodukt der durch Neutronen induzierten Spaltung von $^{235}_{92}$U, außerdem entstehen jeweils zwei Neutronen. Welches ist jeweils das andere Spaltprodukt?

a. $^{148}_{58}$Ce
b. $^{121}_{47}$Ag
c. $^{138}_{55}$Cs
d. $^{139}_{57}$La
e. $^{90}_{36}$Kr

36 Umgang mit gefährlichen Stoffen

Zusammenfassung

Nach dem *global harmonisierten System* zur Einstufung und Kennzeichnung von Chemikalien werden *gefährliche Stoffe* in *Gefahrenklassen* eingeteilt, je nachdem ob sie akut toxisch, hautätzend oder -reizend, augenschädigend oder -reizend, organtoxisch, sensibilisierend, karzinogen, keimzellenmutagen, reproduktionstoxisch, entzündbar, entzündend wirksam, explosiv, korrosiv, gewässergefährdend oder Gase unter Druck sind. Je nach Gefährlichkeit erfolgt eine Unterteilung in *Gefahrenkategorien*. *Gefahrenpiktogramme*, die Signalwörter *Gefahr* oder *Achtung*, *Gefahrenhinweise* (H-Sätze) und *Sicherheitshinweise* (P-Sätze) müssen neben dem *Produktidentifikator* (z. B. Substanzname) und weiteren Angaben auf dem Verpackungsetikett vermerkt sein.

In der Europäischen Union dürfen Stoffe in Mengen von über einer Tonne pro Jahr nur in Verkehr gebracht werden, wenn sie bei der Europäischen Chemikalien-Agentur registriert sind. Besonders besorgniserregende Stoffe sind zulassungspflichtig. In Deutschland regelt die *Gefahrstoffverordnung*, wie mit gefährlichen Stoffen umzugehen ist. In Österreich gibt es die entsprechende *Chemikalienverordnung* und *Giftverordnung*, in der Schweiz die *Chemikalienverordnung*. Sie regeln, wer unter welchen Bedingungen Gefahrstoffe in Verkehr bringen darf, wie mit Gefahrstoffen umzugehen ist, welche Art von Sicherheits- und Überwachungsmaßnahmen an einem Arbeitsplatz zu treffen sind und für welche Personen Beschäftigungsverbote oder -beschränkungen bestehen. Zu den wichtigsten Maßnahmen gehören die Gefährdungsbeurteilung und die Pflicht, möglichst ungefährliche Stoffe zu verwenden, sowie organisatorische und technische Maßnahmen, die ein Überschreiten der Arbeitsplatzgrenzwerte (AGW) verhindern. Personen, die mit Gefahrstoffen umgehen, müssen an Hand einer *Betriebsanweisung* jährlich einmal unterwiesen werden.

Toxikologie ist die Lehre der Vergiftungen. Für die Giftwirkung eines Stoffes sind nicht nur seine Eigenschaften, sondern auch die Art der Zufuhr und die aufgenommene Dosis sowie die individuelle Körperverfassung von Bedeutung; außerdem spielt die Dauer der Einwirkung eine Rolle. Bei *akuten Vergiftungen* treten die Krankheitserscheinungen plötzlich auf, bei *chronischen Vergiftungen* kommt es während einer länger anhaltenden Giftzufuhr zu einer Akkumulation des Giftstoffs. Die Wirkung tritt manchmal erst nach einer *Latenzzeit* in Erscheinung, sie kann zu reversiblen oder zu irreversiblen Schäden führen. Die Therapie von Vergiftungen gehört in die Hand eines Arztes, wobei die Erhaltung von vitalen Körperfunktionen (Atmung, Herztätigkeit) neben Maßnahmen zur Giftbeseitigung wichtig sind. Die Erhaltung der vitalen Körperfunktionen ist auch bei Erste-Hilfe-Maßnahmen essentiell.

Beim Umgang mit chemischen Substanzen dürfen weder Menschen noch die Umwelt (d. h. Wasser, Luft, Boden und Lebewesen) zu Schaden kommen. Deshalb sind bei Arbeiten im chemischen Laboratorium und in der chemischen Industrie ebenso wie beim Transport, bei der Lagerung, der Anwendung und der Verarbeitung von Stoffen geeignete Maßnahmen und Verhaltensweisen erforderlich und gesetzlich vorgeschrieben.

Wer mit Chemikalien arbeitet, muss sich zuvor über Folgendes ins Bild setzen:

- Welche Eigenschaften haben die Substanzen, die eingesetzt werden und die entstehen sollen oder können?
- Welche Gefahren gehen von ihnen aus?

Übersicht

36.1 Einteilung und Kennzeichnung der Gefahrstoffe · *616*

36.2 Europäisches Gefahrstoffrecht · *620*

36.3 Giftstoffe, Toxikologie · *626*

Übungsaufgaben · *630*

Schlüsselworte (s. Glossar)

Gefährlicher Stoff
CLP-Verordnung
Global harmonisiertes System (GHS)
Gefahrenklasse
Gefahrenkategorie
Gefahrenpiktogramm
Signalwort
H- und P-Sätze

REACH-Verordnung
Gefahrstoffverordnung
Chemikalienverbotsverordnung

Arbeitsplatzgrenzwert (AGW)
Biologischer Grenzwert (BGW)
Betriebsanweisung

Toxikologie
Toxische Dosis
Letale Dosis
Latenzzeit

- Ist Vorsorge getroffen, damit Menschen und Umwelt kein Schaden zugefügt wird, werden rechtliche Bestimmungen eingehalten?
- Welche Maßnahmen sind bei Störfällen oder einem Unfall zu treffen? Sind Notfallvorkehrungen getroffen und Erste-Hilfe-Einrichtungen vorhanden?
- Wie sind Reste und Abfälle zu entsorgen?

Begriffsbestimmungen:

Stoff: Chemisches Element oder chemische Verbindung (einschließlich Verunreinigungen oder zugesetzter Hilfsstoffe)
Gemisch: Gemisch oder Lösung aus zwei oder mehr Stoffen
Erzeugnis: Gegenstand, der bei der Herstellung eine spezifische Form, Oberfläche oder Gestalt erhält, die in größerem Maße als die chemische Zusammensetzung seine Funktion bestimmt
Gefährliche Stoffe und Gemische: Stoffe und Gemische, die den Kriterien für physikalische Gefahren, Gesundheitsgefahren oder Umweltgefahren entsprechen, die in der europäischen CLP-Verordnung, Anhang I, dargelegt sind (Verordnung EG-1272/2008; CLP = classification, labelling and packing).

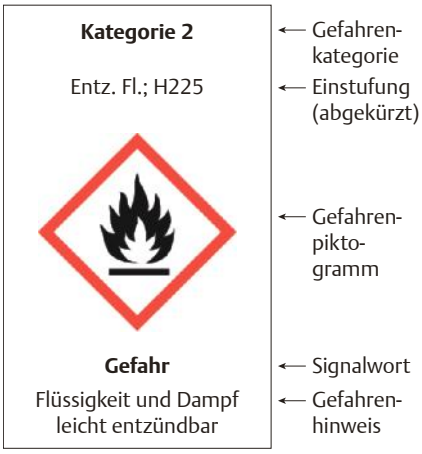


Abb. 36.1 Kennzeichnung der Gefahren auf einem Etikett gemäß GHS (global harmonisiertes System).

IUPAC = Internationale Union für reine und angewandte Chemie
Identifikationsnummer = Nummer in der Liste der Stoffe in Anhang VI der CLP-Verordnung EG-1272/2008.
CAS = Chemical Abstracts Service

36.1 Einteilung und Kennzeichnung der Gefahrstoffe

Richtet man sich nach der Zahl der Todesfälle, die durch die unmittelbare Einwirkung eines bestimmten Stoffes weltweit jährlich zu beklagen sind, dann ist Wasser der gefährlichste Stoff auf der Erde. Trotzdem wird kaum jemand Wasser zur Kategorie der Gefahrstoffe rechnen. Wie das Beispiel uns zeigt, ist es nicht sinnvoll, den Begriff des Gefahrstoffs nach unfallstatistischen Gesichtspunkten zu definieren. Ob ein Stoff gefährlich ist oder nicht, ist außerdem nicht eine Frage der Stoffeigenschaften alleine, sondern auch der Begleitumstände, wozu insbesondere die einwirkende Stoffmenge, die Art der Einwirkung und die Einwirkungsdauer zählen.

Um Klarheit zu schaffen und subjektiven Missverständnissen vorzubeugen, bedient man sich sogenannter „Legaldefinitionen", welche die gefährlichen Merkmale bestimmter Stoffe festlegen. Nach den Richtlinien und Verordnungen der Europäischen Union gelten Stoffe und Gemische als gefährlich, wenn sie genau definierte Kriterien erfüllen. Eine Auswahl der Kriterien ist in verkürzter Form in den mittleren Spalten von Tab. 36.1 und Tab. 36.2 genannt.

Maßgeblich ist die **CLP-Verordnung**, die seit Anfang 2009 in der Europäischen Union und in der Schweiz gilt. Mit der CLP-Verordnung wurden Vorgaben der Vereinten Nationen zur Schaffung eines weltweit einheitlichen, **global harmonisierten Systems (GHS)** zur Einstufung und Kennzeichnung von Chemikalien in Kraft gesetzt (rechte Spalten in Tab. 36.1 und Tab. 36.2). Die Einstufungen und Gefahrensymbole nach altem europäischem Recht (linke Spalten in Tab. 36.1 und Tab. 36.2) dürfen für Gemische bei Lagerbeständen bis zum 1. 6. 2017 weiterverwendet werden.

Nichtisolierte Zwischenprodukte und nicht in Verkehr gebrachte Stoffe für die wissenschaftliche Forschung sind von den Kennzeichnungsvorschriften ausgenommen, ebenso Abfälle, radioaktive Stoffe, Arzneimittel, Kosmetika, Lebens- und Futtermittel, die eigenen Gesetzen unterliegen.

Gefährliche Stoffe und Gemische werden in verschiedene Gefahrenklassen eingeteilt, die wiederum in Gefahrenkategorien unterteilt sind (Tab. 36.1 und Tab. 36.2, vorletzte Spalte). Auf den Behältern muss auf die Gefahren hingewiesen werden. Das geschieht augenfällig durch ein **Piktogramm** und eines der beiden Signalwörter *Gefahr* oder *Achtung*. Außerdem muss die Art der Gefahr durch *Gefahrenhinweise* genauer spezifiziert werden (H-Sätze, Tab. 36.3). Die Angaben erfolgen auf dem Etikett der Verpackung in der Art wie in Abb. 36.1 gezeigt, und zwar in der Amtssprache des Staates, in dem der Stoff oder das Gemisch in Verkehr gebracht wird (zusätzliche Sprachen sind erlaubt).

Eine zur beabsichtigten Verwendung des Stoffes passende Auswahl von nicht mehr als sechs *Sicherheitshinweisen* ergänzt die Angaben auf dem Etikett (P-Sätze, Tab. 36.4).

Der *Produktidentifikator* auf dem Etikett ist bei Stoffen der chemische Name (IUPAC-Nomenklatur oder gebräuchlicher Name) und (falls existent) die Identifikationsnummer oder die CAS-Nummer. Bei Gemischen wird der Handelsname oder die Gemischbezeichnung angegeben sowie die Identität der darin enthaltenen gefährlichen Stoffe. Verpackung und Etikett müssen allerlei weitere Vorschriften erfüllen bezüglich Haltbarkeit, Art des Verschlusses, Etikettgröße usw.

Tab. 36.1 Einteilung und Kennzeichnung gesundheitsgefährlicher Stoffe (ohne radioaktive Stoffe).

alte Einteilung (Europäische Union)		Grenzwerte, Wirkung			neue Einteilung (global harmonisiert)	
Bezeichnung	Gefahren-symbol	LD_{50}* oral	LD_{50}* dermal	LC_{50}* Gase inhalativ	Gefahrenklasse und Kategorie	Piktogramm und Signalwort
sehr giftig		5 mg/kg	50 mg/kg	0,1 mL/L	akut toxisch Kategorie 1	**Gefahr**
		25 mg/kg	50 mg/kg	0,5 mg/L/4h	akut toxisch Kategorie 2	
giftig		50 mg/kg	200 mg/kg	0,5 mL/L		
		200 mg/kg	400 mg/kg	2 mg/L/4h	akut toxisch Kategorie 3	
gesundheits-schädlich		300 mg/kg	1 g/kg	2,5 mL/L	akut toxisch Kategorie 4	**Achtung**
CMR** Kategorie 3		2 g/kg	2 g/kg	20 mL/L		
reizend (Haut, Augen, Atemwege)					hautreizend augenreizend Kategorie 2	
sensibilisierend (allergieauslösend)					sensibilisierend auf der Haut	
ätzend					hautätzend, schwere Augenschäden Kategorie 1	**Gefahr**
					korrosiv gegen Metalle	**Achtung**
CMR** Kategorien 1 und 2		Kategorie 1: erzeugt Krebs† beim Menschen; Kategorie 2: ist als krebserzeugend anzusehen (z.B. nach Tierversuchen)	CMR** Kategorie 1A: erzeugt Krebs† beim Menschen; CMR** Kategorie 1B: erzeugt wahrscheinlich Krebs† beim Menschen		CMR** Kategorien 1A, 1B	**Gefahr**
					STOT‡ Kategorie 1	
					sensibilisierend auf die Atemwege	
			Verdacht auf cancerogene Wirkung		CMR** Kategorie 2	**Achtung**
					STOT‡ Kategorie 2	

* Zur Bedeutung von LD_{50} und LC_{50} siehe S. 627. Für Dämpfe und Aerosole gelten andere LC_{50}-Werte.
** CMR = Sammelbegriff für krebserzeugende (karzinogene), erbgutverändernde (keimzellenmutagene) und fortpflanzungsgefährdende (reproduktionstoxische) Stoffe. Die alten Kategorien 1, 2 und 3 entsprechen den neuen Kategorien 1A, 1B und 2.
† bzw. Erbgutschäden oder Fortpflanzungsschäden
‡ STOT = Spezifische Zielorgan-Toxizität (specific target organ toxicity); es wird unterschieden nach einmaliger oder mehrmaliger Exposition.

Tab. 36.2 Einteilung und Kennzeichnung von Stoffen mit gefährlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften.

alte Einteilung (Europäische Union)			neue Einteilung (global harmonisiert)		
Bezeichnung	Gefahren-symbol	Grenzwerte, Wirkung		Gefahrenklasse und Kategorie	Piktogramm und Signalwort
hochentzündlich		Siedepunkt ≤ 35 °C Flammpunkt < 0 °C	Siedepunkt ≤ 35 °C Flammpunkt < 23 °C	extrem entzündbar Kategorie 1 pyrophore (an der Luft selbstentzündliche) Stoffe	**Gefahr**
leichtentzündlich		Siedepunkt > 35 °C Flammpunkt < 21 °C	Siedepunkt > 35 °C Flammpunkt < 23 °C	leicht entzündbar Kategorie 2	
entzündlich	keines	Flammpunkt 21 – 55 °C	Flammpunkt 23 – 60 °C	entzündbar Kategorie 3	**Achtung**
			Flammpunkt 60 – 93 °C	brennbar	keines
brandfördernd		kann bei Berührung mit brennbaren Stoffen die Brandgefahr und die Heftigkeit des Brandes erhöhen	starkes Oxidationsmittel	entzündend Kategorie 1	**Gefahr**
			Oxidationsmittel	entzündend Kategorie 2	
				entzündend Kategorie 3	**Achtung**
explosionsgefährlich		kann durch Schlag, Reibung, Feuer oder andere Zündquelle explodieren	kann durch chemische Reaktion Gase entwickeln, so dass in der Umgebung Zerstörungen eintreten	explosiv sechs Unterklassen nach abnehmender Gefahr	**Gefahr**
umweltgefährlich		kann Wasser, Boden, Luft, Klima, Pflanzen, Tiere oder Mikroorganismen verändern	sehr giftig für Wasserorganismen	gewässergefährdend Kategorie 1	**Achtung**
			giftig für Wasserorganismen	gewässergefährdend Kategorie 2 (ohne Signalantwort)	
			schädlich für Wasserorganismen	gewässergefährdend Kategorie 3 und 4	keines
				Gas unter Druck > 200 kPa; verflüssigtes Gas; gelöstes Gas	**Achtung**

Flammpunkt = Temperatur, bei der aus einer Flüssigkeit in einer Normaparatur entzündbare Gase verdampfen. Für entzündbare Gase, Aerosole und Feststoffe sind die Grenzwerte anders definiert.

Tab. 36.3 Auswahl aus der Liste der Gefahrenhinweise (H-Sätze, hazard statements; ersetzt die früheren R-Sätze). Erste Ziffer: 2 = physikalische Gefahren, 3 = Gesundheitsgefahren, 4 = Umweltgefahren. EUH = ergänzende Gefahrenhinweise der Europäischen Union (zusätzlich zum global harmonisierten System).

H202	Explosiv; große Gefahr durch Splitter, Spreng- und Wurfstücke
H220	Extrem entzündbares Gas
H224	Flüssigkeit und Dampf extrem entzündbar
H225	Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar
H226	Flüssigkeit und Dampf entzündbar
H228	Entzündbarer Feststoff
H240	Erwärmung kann Explosion verursachen
H261	In Berührung mit Wasser entstehen entzündbare Gase
H271	Kann Brand oder Explosion verursachen; starkes Oxidationsmittel
H280	Enthält Gas unter Druck; kann bei Erwärmung explodieren
H290	Kann gegenüber Metallen korrosiv sein
H300	Lebensgefahr bei Verschlucken
H301	Giftig bei Verschlucken
H310	Lebensgefahr bei Hautkontakt
H311	Giftig bei Hautkontakt
H312	Gesundheitsschädlich bei Hautkontakt
H314	Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden
H315	Verursacht Hautreizungen
H319	Verursacht schwere Augenreizung
H330	Lebensgefahr bei Einatmen
H331	Giftig bei Einatmen
H332	Gesundheitsschädlich bei Einatmen
H335	Kann die Atemwege reizen
H340	Kann genetische Defekte verursachen
H350	Kann Krebs erzeugen
H351	Kann vermutlich Krebs erzeugen
H360	Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen oder das Kind im Mutterleib schädigen
H362	Kann Säuglinge über die Muttermilch schädigen
H371	Kann die Organe schädigen (Organe nennen)
H400	Sehr giftig für Wasserorganismen
EUH001	In trockenem Zustand explosionsgefährlich
EUH014	Reagiert heftig mit Wasser
EUH018	Kann bei Verwendung explosionsfähige Dampf-Luft-Gemische bilden
EUH031	Entwickelt bei Berührung mit Säure giftige Gase
EUH059	Die Ozonschicht schädigend
EUH066	Wiederholter Kontakt kann zu spröder oder rissiger Haut führen
EUH202	Cyanacrylat. Klebt innerhalb von Sekunden Haut und Augenlieder zusammen. Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen
EUH208	Enthält ... Kann allergische Reaktionen hervorrufen

Tab. 36.4 Auswahl aus der Liste der Sicherheitshinweise (P-Sätze, precautionary statements; ersetzt und erweitert die früheren S-Sätze). Erste Ziffer: 1 = allgemeine Hinweise, 2 = Prävention, 3 = Reaktionen, 4 = Lagerung, 5 = Entsorgung. Hinweise wie P301 werden mit einem Hinweis wie P310 kombiniert.

P102	Darf nicht in die Hände von Kindern geraten
P103	Vor Gebrauch Etikett lesen
P201	Vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen
P211	Nicht in offene Flamme oder andere Zündquelle sprühen
P220	Von Kleidung/.../brennbaren Materialien fernhalten
P221	Vermischung mit ... unter allen Umständen vermeiden
P222	Kontakt mit Luft nicht zulassen
P230	Feucht halten mit ...
P231	Unter inertem Gas handhaben
P232	Vor Feuchtigkeit schützen
P233	Behälter dicht verschlossen halten
P234	Nur im Originalbehälter aufbewahren
P235	Kühl halten
P243	Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladungen treffen
P244	Ventile öl- und fettfrei halten
P260	Staub/Rauch/Gas/Nebel/Dampf/Aerosol nicht einatmen
P262	Nicht in die Augen, auf die Haut oder auf die Kleidung gelangen lassen
P273	Freisetzung in die Umwelt vermeiden
P284	Atemschutz tragen
P301	Bei Verschlucken:
P302	Bei Berührung mit der Haut:
P304	Bei Einatmen:
P305	Bei Kontakt mit den Augen:
P310	Sofort Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen
P315	Sofort ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen
P330	Mund ausspülen
P331	Kein Erbrechen herbeiführen
P332	Bei Hautreizung:
P352	Mit viel Wasser waschen
P360	Kontaminierte Kleidung und Haut sofort mit viel Wasser abwaschen
P370	Bei Brand:
P373	Keine Brandbekämpfung wenn das Feuer explosive Stoffe erreicht
P378	... zum Löschen verwenden
P380	Umgebung räumen
P402	An einem trockenen Ort aufbewahren
P404	In einem geschlossenen Behälter aufbewahren
P410	Vor Sonnenstrahlung schützen
P411	Bei Temperaturen nicht über ...°C aufbewahren
P420	Von anderen Materialien entfernt aufbewahren
P501	Inhalt/Behälter ... zuführen

Abb. 36.2 Beispiele für verschiedene Arten von Warn-, Hinweis-, Verbots- und Gebotszeichen.

Betroffenen wird es fast unmöglich gemacht, die gesetzlichen Bestimmungen juristisch korrekt einzuhalten. Die Gesetze und Verordnungen werden derart häufig geändert und ergänzt, dass nur einige wenige Gefahrstoffrecht-Spezialisten über die gerade gültigen Bestimmungen im Bilde sind.

Die deutsche Gefahrstoffverordnung wurde mit erheblichen Änderungen zum 1. 1. 2005, 1. 12. 2010 und 1. 6. 2015, novelliert und zwischendurch noch mehrmals geändert.

In der Schweiz gelten seit 1. 8. 2005 Verordnungen, die den seither mehrmals geänderten Richtlinien und Verordnungen der Europäischen Union folgen.

Die auch in der Schweiz geltende CLP-Verordnung EG-1272/2008 hat in ihrer deutschen Fassung einen Umfang von 1355 Seiten.

Die 851 Seiten lange REACH-Verordnung EG-1907/2006 enthält viele unübersichtliche Schachtelsätze. Sie ist am 1. 6. 2007 in Kraft getreten und danach mehrmals berichtigt und geändert worden.

Neben den Gefahrensymbolen gemäß Tab. 36.1 und Tab. 36.2 gibt es noch eine Vielzahl weiterer Warn-, Verbots- und Gebotszeichen in verschiedenen Formen und Farben. Sie werden aufgrund verschiedener Gesetze und Unfallverhütungsvorschriften im Alltag, am Arbeitsplatz, beim Versand und beim Transport verwendet (Abb. 36.2). Transportfahrzeuge werden außerdem mit einer orangefarbenen, rechteckigen *Gefahrentafel* versehen, mit einer Gefahrnummer und einer Stoffnummer (UN-Nummer, z. B. 1230 = Methanol). Die Gefahrnummer bezeichnet eine Gefahrenklasse, zum Beispiel 3 = entzündliche Flüssigkeit oder 33 = leichtentzündliche Flüssigkeit (Verdoppelung der Zahl bedeutet erhöhte Gefahr).

36.2 Europäisches Gefahrstoffrecht

Im Laufe der Zeit ist die Zahl der gesetzlichen Vorschriften zum Umgang mit gefährlichen Stoffen, die noch dazu von Staat zu Staat verschieden sind, fast unübersehbar groß geworden (Tab. 36.5). Immerhin ist das Chemikalienrecht in der Europäischen Union einschließlich der Schweiz inzwischen einigermaßen einheitlich. Obwohl sich die Bestimmungen in Deutschland, Österreich und der Schweiz im Wortlaut unterscheiden, sind sie inhaltlich ähnlich.

Generell sind zu unterscheiden:

- **Gesetze** werden von Parlamenten verabschiedet und sind für jedermann im jeweiligen Geltungsbereich bindend.
- **Richtlinien der Europäischen Union** geben den Mitgliedsstaaten verbindliche Ziele vor, die durch Beschluss der Parlamente in Gesetze umgesetzt werden. Die Gesetzestexte verweisen oft auf die Richtlinien, womit die Richtlinien oder Teile davon Gesetzeskraft erlangen. Das betrifft auch das Chemikalienrecht der Schweiz.
- **Verordnungen** werden von Regierungen oder von der Kommission der Europäischen Union aufgrund einer gesetzlichen Ermächtigung erlassen und sind ebenfalls bindend.
- **Satzungen** und Richtlinien der Unfallversicherungsträger schreiben den Versicherten Verhaltensregeln vor. Sofern Versicherungszwang besteht (z. B. bei

Abb. 36.2 Beispiele für verschiedene Arten von Warn-, Hinweis-, Verbots- und Gebotszeichen.

Betroffenen wird es fast unmöglich gemacht, die gesetzlichen Bestimmungen juristisch korrekt einzuhalten. Die Gesetze und Verordnungen werden derart häufig geändert und ergänzt, dass nur einige wenige Gefahrstoffrecht-Spezialisten über die gerade gültigen Bestimmungen im Bilde sind.

Die deutsche Gefahrstoffverordnung wurde mit erheblichen Änderungen zum 1. 1. 2005, 1. 12. 2010 und 1. 6. 2015, novelliert und zwischendurch noch mehrmals geändert.

In der Schweiz gelten seit 1. 8. 2005 Verordnungen, die den seither mehrmals geänderten Richtlinien und Verordnungen der Europäischen Union folgen.

Die auch in der Schweiz geltende CLP-Verordnung EG-1272/2008 hat in ihrer deutschen Fassung einen Umfang von 1355 Seiten.

Die 851 Seiten lange REACH-Verordnung EG-1907/2006 enthält viele unübersichtliche Schachtelsätze. Sie ist am 1. 6. 2007 in Kraft getreten und danach mehrmals berichtigt und geändert worden.

Neben den Gefahrensymbolen gemäß Tab. 36.1 und Tab. 36.2 gibt es noch eine Vielzahl weiterer Warn-, Verbots- und Gebotszeichen in verschiedenen Formen und Farben. Sie werden aufgrund verschiedener Gesetze und Unfallverhütungsvorschriften im Alltag, am Arbeitsplatz, beim Versand und beim Transport verwendet (Abb. 36.2). Transportfahrzeuge werden außerdem mit einer orangefarbenen, rechteckigen *Gefahrentafel* versehen, mit einer Gefahrnummer und einer Stoffnummer (UN-Nummer, z. B. 1230 = Methanol). Die Gefahrnummer bezeichnet eine Gefahrenklasse, zum Beispiel 3 = entzündliche Flüssigkeit oder 33 = leichtentzündliche Flüssigkeit (Verdoppelung der Zahl bedeutet erhöhte Gefahr).

36.2 Europäisches Gefahrstoffrecht

Im Laufe der Zeit ist die Zahl der gesetzlichen Vorschriften zum Umgang mit gefährlichen Stoffen, die noch dazu von Staat zu Staat verschieden sind, fast unübersehbar groß geworden (Tab. 36.5). Immerhin ist das Chemikalienrecht in der Europäischen Union einschließlich der Schweiz inzwischen einigermaßen einheitlich. Obwohl sich die Bestimmungen in Deutschland, Österreich und der Schweiz im Wortlaut unterscheiden, sind sie inhaltlich ähnlich.

Generell sind zu unterscheiden:

- **Gesetze** werden von Parlamenten verabschiedet und sind für jedermann im jeweiligen Geltungsbereich bindend.
- **Richtlinien der Europäischen Union** geben den Mitgliedsstaaten verbindliche Ziele vor, die durch Beschluss der Parlamente in Gesetze umgesetzt werden. Die Gesetzestexte verweisen oft auf die Richtlinien, womit die Richtlinien oder Teile davon Gesetzeskraft erlangen. Das betrifft auch das Chemikalienrecht der Schweiz.
- **Verordnungen** werden von Regierungen oder von der Kommission der Europäischen Union aufgrund einer gesetzlichen Ermächtigung erlassen und sind ebenfalls bindend.
- **Satzungen** und Richtlinien der Unfallversicherungsträger schreiben den Versicherten Verhaltensregeln vor. Sofern Versicherungszwang besteht (z. B. bei

Tab. 36.5 Die wichtigsten in Deutschland gültigen Rechtsnormen mit Bestimmungen zum Umgang mit gefährlichen Stoffen.

Gesetz zum Schutz vor gefährlichen Stoffen (Chemikaliengesetz) sowie darauf basierende Verordnungen, darunter: Gefahrstoffverordnung Chemikalien-Verbotsverordnung Giftinformationsverordnung Biozid-Zulassunsgverordnung Chemikalien-Klimaschutzverordnung Chemikalien-Ozonschichtverordnung Chemikalien Straf- und Bußgeldverordnung Behördliche Überwachung der Einhaltung der Grundsätze der Guten Laborpraxis (Verwaltungsvorschrift) *Sprengstoffgesetz*, dazu mehrere Verordnungen *Arzneimittelgesetz*, dazu viele Verordnungen *Betäubungsmittelgesetz*, dazu mehrere Verordnungen *Grundstoffüberwachungsgesetz* *Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz* und *Abfallgesetze* der Länder sowie Verordnungen dazu, darunter: Entsorgungsfachbetriebeverordnung Abfallnachweisverordnung Verordnung über die Entsorgung gebrauchter halogenierter Lösemittel Batterieverordnung Altölverordnung *Bundesimmissionsschutzgesetz*, dazu viele Verordnungen, darunter: Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA Luft) Verordnung über die Verbrennung von Abfällen Verordnung über genehmigungsbedürftige Anlagen Störfallverordnung *Wasserhaushaltsgesetze* des Bundes und der Länder, sowie Verordnungen dazu, darunter: Abwasserverordnung Verwaltungsvorschrift wassergefährdende Stoffe *Bodenschutzgesetze* des Bundes und der Länder *Pflanzenschutzgesetz*, dazu viele Verordnungen *DDT-Gesetz* *Atomgesetz* und Strahlenschutzverordnung *Geräte-* und *Produktsicherheitsgesetz*, dazu mehrere Verordnungen *Arbeitssicherheitsgesetz* *Arbeitsschutzgesetz*, dazu: Betriebssicherheitsverordnung und Biostoffverordnung *Gewerbeordnung* und Verordnungen dazu, darunter: Arbeitsstättenverordnung *Gesetz über die Beförderung gefährlicher Güter*, dazu mehrere Verordnungen, darunter: Gefahrgutverordnung Straße, Eisenbahn und Binnenschifffahrt *Ausführungsgesetz zum Chemiewaffenübereinkommen*	*Gentechnikgesetz*, dazu mehrere Verordnungen, darunter: Gentechnik-Sicherheitsverordnung Gentechnik-Verfahrensverordnung Gentechnik-Anhörungsverordnung *Reichsversicherungsordnung*, dazu Satzungen und Richtlinien der Unfallversicherungsträger, z. B.: Unfallverhütungsvorschriften Laboratoriumsrichtlinien Explosionsschutz-Richtlinie *Mutterschutzgesetz* *Jugendarbeitsschutzgesetz* *Heimarbeitsgesetz* *Lebensmittel- und Bedarfsgegenständegesetz*, dazu mehrere Verordnungen, darunter: Trinkwasserverordnung Schadstoffhöchstmengenverordnung Rückstandshöchstmengenverordnung *Ordnungswidrigkeitengesetz* *Strafgesetzbuch* Zahllose Richtlinien (RL) der Europäischen Union, z. B.: *RL 2012/18/EU Beherrschung der Gefahren bei schweren Unfällen mit gefährlichen Stoffen* *RL 89/391/EWG Maßnahmen zur Sicherheit und des Gesundheitsschutzes* *RL 98/24/EG und 2000/39/EG Arbeitsplatzgrenzwerte* *RL 2004/9/EG Grundsätze der Guten Laborpraxis* *RL 89/686/EWG Persönliche Schutzausrüstung* Zahlreiche Richtlinien über Abfälle, Abwasser, Luftverschmutzung und Rückstände Zu jeder Richtlinie gibt es viele Änderungsrichtlinien Verordnungen (VO) der Kommission der Europäischen Union; sie werden sehr häufig geändert und ergänzt, z. B.: VO 649/2012 Aus- und Einfuhr gefährlicher Chemikalien VO 1005/2009 Stoffe, die zum Abbau der Ozonschicht führen VO 1907/2006 Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH-Verordnung) VO 440/2008 und 640/2012 Prüfmethoden gemäß REACH-Verordnung VO 1272/2008 Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen (CLP-Verordnung) VO 1107/2009 Inverkehrbringen von Pflanzenschutzmitteln VO 528/2012 Verwendung von Biozidprodukten

Berufsgenossenschaften), können sie sich wie gesetzliche Bestimmungen auswirken.

- **Verwaltungsvorschriften** gelten nicht für Privatpersonen, sind aber für Behörden und ihre Bediensteten verbindlich.
- **Technische Regeln** geben Anleitungen, wie Gesetze und Verordnungen auszulegen und anzuwenden sind. Außer wenn Verordnungen auf die Technischen Regeln verweisen (z. B. bei Arbeitsplatzgrenzwerten), sind sie keine Rechtsnormen. Sie müssen nicht beachtet werden, solange die Gesetze und Verordnungen eingehalten werden.
- **Industrienormen** sind unverbindlich, können aber durch Verweise in Gesetzen und Verordnungen verbindlich werden.

Die gültigen Fassungen der **Richtlinien und Verordnungen der Europäischen Union** und der **deutschen Gesetze und Verordnungen** sind zugänglich über www.baua.de → Themen von A–Z

Die **österreichischen Gesetze und Verordnungen** sind zu finden unter www.ris.bka.gv.at

Die **schweizerischen Gesetze und Reglemente** sind zugänglich über www.admin.ch → Bundesrecht → systematische Rechtssammlung

REACH = registration, evaluation, autorisation and restriction of chemicals
PBT = sowohl persistent und bioakkumulierend und toxisch bei Wasserlebewesen (persistent = Halbwertszeit z. B. in Süßwasser > 40 Tage)
SVHC = besonders besorgniserregende Stoffe (substances of very high concern). Das sind vor allem krebserzeugende, erbgutverändernde, fruchtschädigende und PBT-Stoffe

Am 1. Juni 2007 ist die REACH-Verordnung der Europäischen Union in Kraft getreten (Verordnung EG-1907/2006 zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe). Danach dürfen chemische Stoffe in Mengen von mehr als einer Tonne pro Jahr nur in Verkehr gebracht werden, wenn sie vorher registriert worden sind (je nach Menge und Gefährlichkeit bestehen Übergangsfristen bis zum 1. Juni 2018). Der Leitgedanke ist der Grundsatz, „ohne Daten kein Markt". Die Registrierung erfolgt bei der Europäischen Chemikalien-Agentur (EChA) in Helsinki. Zur Registrierung werden Daten zur physikalischen, chemischen und toxikologischen Sicherheitsbewertung und zur Persistenz und Bioakkumulation (PBT-Eigenschaften) verlangt. Die in Anhang XIV der REACH-Verordnung aufgeführten „besonders besorgniserregenden Stoffe" sind zulassungspflichtig. Für eine Liste von Stoffen gelten Verbote und Beschränkungen. Die Bestimmungen der REACH-Verordnung stehen in engem Zusammenhang mit der CLP-Verordnung.

Von besonderer Bedeutung für den Arbeitsalltag im chemischen Laboratorium, in der chemischen Industrie und beim Handel mit Chemikalien sind:

- Deutschland: **Gefahrstoffverordnung** (GefStoffV) und **Chemikalien-Verbotsverordnung** (ChemVerbotsV).
- Österreich: **Chemikalienverordnung** (ChemV 1999) und **Giftverordnung** (GiftV 2000).
- Schweiz: **Chemikalienverordnung** (ChemV); **Verordnung über die Gute Laborpraxis** (GLPV).

Die Chemikaliengesetze und die darauf beruhenden Verordnungen gelten nicht oder nur eingeschränkt für Stoffe, Gemische und Erzeugnisse, für die eigene Gesetze und Verordnungen existieren, wie zum Beispiel Arzneimittel, Lebensmittel, Kosmetika, Rauschgifte, Sprengstoffe, Abfälle oder radioaktive Stoffe. So fallen Aflatoxine in verschimmelten Lebensmitteln erst dann unter das Chemikalienrecht (Kennzeichnungspflicht usw.), wenn sie im Labor isoliert werden. Die Verordnungen haben außerdem keine Bedeutung für den nichtgewerblichen Umgang. Brennspiritus (vergälltes Ethanol), der von einem Händler vertrieben wird, muss gekennzeichnet sein; für privat abgefüllten Spiritus gilt das nicht.

Als Anleitungen, wie die Gefahrstoffverordnung anzuwenden und auszulegen ist, gibt es über sechzig **Technische Regeln für Gefahrstoffe** (TRGS), zum Beispiel die TRGS 514 „Lagern sehr giftiger und giftiger Stoffe in Verpackungen und ortsbeweglichen Behältern" oder die TRGS 526 „Laboratorien". Sie werden vom „Ausschuss für Gefahrstoffe" aufgestellt und von den zuständigen Ministerien bekanntgegeben.

Die deutsche Gefahrstoffverordnung (Fassung gültig ab 1. 6. 2015), gliedert sich in sieben Abschnitte und drei Anhänge.

Der erste Abschnitt führt die **Legaldefinitionen** (Begriffsbestimmungen) auf, unter Verweis auf die entsprechenden europäischen Richtlinien.

Ein **Biozid** enthält Biozid-Wirkstoffe mit allgemeiner oder spezifischer Wirkung gegen Schadorganismen (einschließlich Viren, Pilzen, Mikroorganismen). Desinfektions- und Schädlingsbekämpfungsmittel sind typische Biozide.

Im zweiten Abschnitt werden die **Gefährlichkeitsmerkmale** definiert und deren Zuordnung zu bestimmten Stoffen, Gemische oder Biozid-Produkten geregelt („Einstufung"). Die Einstufung richtet sich nach Anhang VI der CLP-Verordnung 1272/2008 der Europäischen Union. Die Liste umfasst zahlreiche Stoffe mit ihren Kennzeichnungsvorschriften. Für Stoffe, die dort nicht aufgeführt sind, gibt Anhang I der REACH-Verordnung einen ausführlichen Leitfaden zur Einstufung; nach physikalischen, chemischen und toxikologischen Daten ist zu beurteilen, welche Gefahrenmerkmale zutreffen. Bei Stoffen, deren Eigenschaften nicht hinreichend bekannt sind, war nach der aufgehobenen Richtlinie 67/548/EWG der Hinweis zu geben, „Achtung, noch nicht geprüfter Stoff". Nach der CLP-Verordnung lautet die Angabe, „*x* % des Gemisches bestehen aus einem oder mehreren Bestandteilen unbekannter Toxizität".

Der zweite Abschnitt regelt außerdem, welche **Anforderungen an die Verpackung** zu stellen sind und wie Stoffe und Gemische gekennzeichnet werden müssen. Die Verpackung muss so beschaffen sein, dass vom Inhalt nichts ungewollt nach außen gelangen kann. Die **Kennzeichnung** muss den Vorschriften entsprechen, die in Abschnitt 36.1 genannt sind. Bei der ersten Lieferung an einen Abnehmer muss außerdem ein **Sicherheitsdatenblatt** in deutscher Sprache mitgeliefert werden. Darin sind alle sicherheitsrelevanten Merkmale eines Stoffe aufgeführt. Die Anforderungen an ein Sicherheitsdatenblatt sind in der REACH-Verordnung zusammengestellt.

Schutzmaßnahmen für die Tätigkeit mit Gefahrstoffen sind im dritten und vierten Abschnitt der Gefahrstoffverordnung geregelt. Sie betreffen in erster Linie den Arbeitgeber und Führungskräfte, denen besondere Pflichten auferlegt werden. Der eigenverantwortlich tätige Lehrer einer Lehrveranstaltung übernimmt seinen Schülern gegenüber die Aufgaben des Arbeitgebers.

Der Arbeitgeber hat zunächst bestimmte Grundpflichten zu erfüllen. Das ist als erstes die Feststellung, ob die Beschäftigten Tätigkeiten mit Gefahrstoffen ausüben. Ist dies der Fall, muss er die Gefährdung der Beschäftigten mit Hilfe von fachkundigem Personal nach genau festgelegten Gesichtspunkten beurteilen und dokumentieren. In Abhängigkeit der auftretenden Gefährdungen sind dann aufeinander aufbauende Schutzmaßnahmen-Pakete umzusetzen. Je größer die Gefährdung, desto umfangreicher sind diese.

Das beginnt mit allgemeinen Schutzmaßnahmen wie die Gestaltung des Arbeitsplatzes, geeignete Arbeitsmittel, geeignete Arbeitsmethoden, Begrenzung der Zahl der Beschäftigten, Begrenzung der Menge der Gefahrstoffe und der Dauer und des Ausmaßes der Exposition. Gefahrstoffe müssen so aufbewahrt und gelagert werden, dass Missbrauch und Fehlgebrauch verhindert wird. Sie dürfen sich nicht in der Nähe von Arznei-, Lebens- oder Futtermitteln befinden und ihre Behältnisse dürfen nicht mit solchen von Lebensmitteln verwechselbar sein. Behälter, Rohrleitungen und Apparaturen, die Gefahrstoffe enthalten, müssen geeignet gekennzeichnet sein. Zu akut toxischen und zu karzinogenen, keimzellenmutegenen und reproduktionstoxischen Stoffen der Kategorien 1A und 1B dürfen nur fachkundige und zuverlässige Personen Zugang haben. Soweit möglich, sind Gefahrstoffe durch weniger gefährliche Stoffe zu ersetzen.

Sind die allgemeinen Schutzmaßnahmen nicht ausreichend, um Gefährdungen der Beschäftigten auszuschließen, sind zusätzliche Schutzmaßnahmen erforderlich. Dazu gehören: geschlossene Apparaturen; technische Maßnahmen (z. B. Entlüftung); persönliche Schutzausrüstung (z. B. Handschuhe, Mundschutz, besondere Schutzkleidung). Die Maßnahmen müssen dazu führen, dass die **Arbeitsplatzgrenzwerte** (AGW) und die **biologischen Grenzwerte** (BGW) eingehalten werden.

Bei Tätigkeiten mit karzinogenen, keimzellenmutagenen und reproduktionstoxischen Stoffen der Kategorien 1A und 1B (vgl. Tab. 36.1 und Tab. 36.7) muss die Exposition der Beschäftigten möglichst vermieden werden. Solche Arbeiten müssen in abgegrenzten und mit Warnzeichen versehenen Bereichen erfolgen und die Exposition der Beschäftigten muss durch Messungen am Arbeitsplatz überwacht werden.

Für Arbeiten in Laboratorien gibt die Technische Regel TRGS 526 „Laboratorien“ eine Anleitung, unter welchen Bedingungen eine Gefährdung minimiert werden kann und die Arbeitsplatzgrenzwerte als eingehalten gelten können. Zu den Maßnahmen gehören:

- Geeignete bauliche Ausstattung
- Fachkundiges und zuverlässiges Personal
- Es wird mit kleinen Substanzmengen gearbeitet
- Alle Handhabungen mit gefährlichen oder noch nicht ausreichend untersuchten Stoffen werden in einem wirksamen Abzug oder in einer geschlossenen Apparatur durchgeführt
- Neben einer Schutzbrille wird, wenn erforderlich, geeignete Schutzausrüstung getragen (z. B. undurchlässige Handschuhe)

Inhalt eines Sicherheitsdatenblattes:

1. Stoff/Zubereitungsbezeichnung; Firmenbezeichnung, Notrufnummer
2. Mögliche Gefahren
3. Zusammensetzung/Bestandteile
4. Erste-Hilfe-Maßnahmen
5. Maßnahmen zur Brandbekämpfung
6. Maßnahmen bei unbeabsichtigter Freisetzung
7. Handhabung und Lagerung
8. Expositionsbegrenzung (Grenzwerte), Schutzausrüstung
9. Physikalische und chemische Eigenschaften
10. Stabilität und Reaktivität
11. Toxikologische Angaben
12. Umweltbezogene Angaben
13. Hinweise zur Entsorgung
14. Angaben zum Transport
15. Zu beachtende Vorschriften
16. Sonstige Angaben (z. B. H-Sätze)

Sicherheitsdatenblätter sind von vielen Anbietern kostenpflichtig erhältlich

Definitionen

AGW = Arbeitsplatzgrenzwert (bis 2004: MAK-Wert = maximale Arbeitsplatzkonzentration) = Grenzwert für die durchschnittliche Konzentration eines Stoffes in der Luft am Arbeitsplatz, bei dem schädliche Auswirkungen auf die Gesundheit im Allgemeinen nicht zu erwarten sind. Arbeitsplatzgrenzwerte werden mit der TRGS 900 bekanntgegeben und häufig überarbeitet. Beispiel s. Tab. 36.6.

BGW = biologischer Grenzwert (bis 2004: BAT-Wert = Biologischer Arbeitstoleranzwert) = Konzentration eines Stoffes, seiner Metaboliten oder eines Beanspruchungsindikators in biologischem Material (Blut, Urin), bei dem im Allgemeinen die Gesundheit eines Beschäftigten nicht beeinträchtigt wird. Biologische Grenzwerte werden mit der TRGS 903 bekanntgegeben.

Für karzinogene, keimzellenmutagene und reproduktionstoxische Stoffe (CMR-Stoffe) der Kategorien 1A und 1B gibt es keine Grenzwerte. Schutzmaßnahmen müssen so festgelegt werden, dass die Konzentration in der Luft geringstmöglich ist.

Tab. 36.6 Beispiele für Arbeitsplatzgrenzwerte (AGW) nach TRGS 900 (Stand 2015). Sie sind Mittelwerte über eine Arbeitsschicht. Kurzzeitwerte sind Vielfache, die viermal pro Schicht in je einem 15-Minuten-Intervall auftreten dürfen

Stoff	Formel	AGW $\frac{mL}{m^3}$	AGW $\frac{mg}{m^3}$	Kurzzeitwert
Acetaldehyd	$H_3C—CHO$	50	91	1
Aceton	$H_3C—CO—CH_3$	500	1200	2
Acetonitril	$H_3C—CN$	20	34	2
Anilin	$H_5C_6—NH_2$	2	7,7	2
Brom	Br_2	0,1	0,7	1
Chlor	Cl_2	0,5	1,5	1
Chlorwasserstoff	HCl	2	3	2
Ethanol	$H_5C_2—OH$	500	960	2
Ethylamin	$H_5C_2—NH_2$	5	9,4	2
Kohlenmonoxid	CO	30	35	2
Phosgen	$OCCl_2$	0,1	0,41	2
Salpetersäure	HNO_3	1	2,6	1

Tab. 36.7 Beispiele für die Einstufung von CMR-Stoffen in die Kategorien 1A, 1B und 2 (vgl. Tab. 36.1) nach TRGS 905 (Stand 2014). C = karzinogen, M = mutagen, R_E = fruchtschädigend, R_F = fruchtbarkeitsgefährdend

Stoff	Formel	Kategorie			
		C	M	R_E	R_F
Acetaldehyd	$H_3C—CHO$	2	–	–	–
Anilin	$H_5C_6—NH_2$	2	2	–	–
Benzol	C_6H_6	1A	1B	–	–
Cadmiumsalze		1B	1B	1B	1B
Hartholzstaub (z. B. Buche)		1A	–	–	–
Natriumchromat	Na_2CrO_4	1B	1B	1B	1B
Nickelsalze (löslich)		1A	–	–	–
2-Nitrotoluol	$H_3C—C_6H_4—NO_2$	1B	1B	–	2
Toluol	$H_5C_6—CH_3$	–	–	2	–
Trichlormethan	$HCCl_3$	1B	1B	2	–

Der vierte Abschnitt der Gefahrstoffverordnung enthält zusätzlich Vorschriften zur Vermeidung von Explosionen und Bränden und Vorschriften über Notfallmaßnahmen bei Betriebsstörungen und Unfällen. Notfallmaßnahmen müssen im Voraus festgelegt sein, Erste-Hilfe-Einrichtungen müssen vorhanden sein, innerbetriebliche und betriebsfremde Notfalldienste müssen Zugang zu Informationen über die Gefahrstoffe haben.

Die **Unterweisung** der Beschäftigten über Gefahren und Schutzmaßnahmen ist von besonderer Bedeutung. Sie erfolgt vor Beginn der Beschäftigung und

mindestens ein Mal pro Jahr mündlich und arbeitsplatzbezogen anhand einer schriftlichen *Betriebsanweisung*. Die Betriebsanweisung muss in verständlicher Form und Sprache Informationen über die am Arbeitsplatz auftretenden Gefahren und Gefahrstoffe enthalten. Dazu gehören: die Bezeichnung der Gefahrstoffe und ihre Kennzeichnung sowie anzuwendende Arbeitsmethoden, Vorsichts- und Schutzmaßnahmen. Alle Sicherheitsdatenblätter zu den Stoffen müssen den Beschäftigten zugänglich sein.

Zur Unterweisung gehören auch Hinweise zu Hygienemaßnahmen, zum Beispiel dass an Arbeitsstätten, an denen mit Gefahrstoffen umgegangen wird, nicht gegessen, getrunken und geraucht werden darf und dass Arbeits- und Schutzkleidung nur in den Arbeitsräumen getragen werden darf. Außerdem gehört eine arbeitsmedizinisch-toxikologische Beratung und die Unterrichtung über Gesundheitsgefahren dazu. Werdende Mütter dürfen karzinogenen, keimzellenmutagenen und reproduktionstoxischen Stoffen nicht ausgesetzt werden, d. h. sie dürfen weder damit beschäftigt werden noch sich in deren Gefährdungsbereich aufhalten.

Die Gefahrstoffverordnung hat drei zum Teil umfangreiche Anhänge. Dort finden sich detaillierte Vorschriften über Schutzmaßnahmen gegen Brände und Explosionen, über einatembare Stäube und Asbest, über Schädlingsbekämpfung und Begasungen und über den Umgang mit bestimmten Stoffen wie Ammoniumnitrat und organischen Peroxiden.

Die **Chemikalienverbotsverordnung** regelt Verbote und Einschränkungen für das Inverkehrbringen bestimmter Gefahrstoffe. Sie enthält Vorschriften über die Erlaubnis, giftige, brandfördernde, hochentzündliche sowie krebserzeugende, ergbut- und fortpflanzungsgefährdende Stoffe in Verkehr zu bringen. Dies dürfen nur zuverlässige Personen tun, die ihre Sachkenntnis durch eine Prüfung nachgewiesen haben. Die notwendige Sachkenntnis betrifft die Eigenschaften der Gefahrstoffe, die Gefahren bei ihrer Verwendung sowie die einschlägigen Vorschriften.

Wer gewerbsmäßig oder selbständig im Rahmen einer wirtschaftlichen Unternehmung giftige oder sehr giftige Stoffe in Verkehr bringt, bedarf der Erlaubnis der zuständigen Behörde. Eine Erlaubnis ist in der Regel nicht erforderlich für öffentliche Lehr- und Forschungsanstalten, für Apotheken, für Tankstellen sowie für Unternehmen, die nur an Wiederverkäufer (Großhändler), gewerbliche Verbraucher oder öffentliche Forschungs-, Untersuchungs- und Lehranstalten abgeben. Wer keiner Erlaubnis bedarf, muss jedoch (ausgenommen Apotheken und Tankstellen) die Abgabe bei der Behörde anzeigen und eine verantwortliche Person benennen, die über die Sachkenntnis verfügt. Über die Abgabe von giftigen und sehr giftigen Stoffen muss ein Abgabebuch geführt werden, mit Angaben zu: Art und Menge der Stoffe, Datum, Verwendungszweck, Name der abgebenden Person, Name und Anschrift des Erwerbers; von diesem muss eine Empfangsbestätigung aufbewahrt werden.

Für eine Liste von 32 Substanzklassen gibt es genau spezifizierte Anwendungsverbote. Manche Stoffe sind ganz verboten, zum Beispiel DDT, polychlorierte Biphenyle und 2-Naphthylamin. Benzol darf mit mehr als 1 g/kg nur in Treibstoffen und bei bestimmten industriellen Verfahren in geschlossenen Systemen vorkommen. Früher als Lösungsmittel auch im Alltag häufig eingesetzte chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Tetrachlormethan, Trichlormethan, 1,1,1-Trichlorethan und Tetrachlorethan dürfen nur noch in geschlossenen industriellen Anlagen verwendet werden. Cadmium-Verbindungen dürfen nicht als Pigmente in Farben und zum Einfärben von Kunststoffen dienen.

Vorschriften zum **Transport von Gefahrgütern** finden sich in der *Gefahrgutverordnung Straße, Eisenbahn und Binnenschifffahrt* (und in weiteren Verordnungen zur Luft- und Seefahrt. In Österreich: *Gefahrgutbeförderungsgesetz*; in der Schweiz: *Verordnung über die Beförderung gefährlicher Güter*; die CLP-Verord-

Die deutsche und die österreichische chemische Industrie haben für Gefahrgut ein Transport-Unfall-Informations- und Hilfeleistungssystem (TUIS) eingerichtet. Feuerwehr, Polizei, Gefahrenabwehrkräfte und die Bahn können bei TUIS-Mitgliedsfirmen Beratung, Fachleute oder spezifische technische Hilfe anfordern. Über das Internet findet man den Standort und die Telefon-Nr. des nächstgelegenen TUIS-Mitglieds. Informationen: Verband der Chemischen Industrie, www.vci.de. In Österreich: www.tuis.at

nung gilt nicht für den Transport). Dort ist bis ins kleinste Detail geregelt, wie Fahrzeuge je nach Gefahrstoff beschaffen, ausgerüstet und gekennzeichnet sein müssen, welche Anforderungen an die Verpackung, Beladung und Ladungssicherung gestellt werden, wie die Fahrer geschult sein müssen, was die Fahrer beachten müssen, welche Genehmigungen, Bescheinigungen und Begleitpapiere vorliegen müssen, welche Inspektionen und Überprüfungen von wem und wann vorzunehmen sind, welche Fahrwege benutzt werden dürfen und vieles, vieles mehr. Basis für die Regelungen sind die Europäischen Übereinkommen über internationale Beförderung gefährlicher Güter (ADR für den Straßenverkehr, RID für den Eisenbahnverkehr und ADN für die Binnenschiffahrt), die für fast alle europäischen Staaten (nicht nur EU) gelten.

Die **Beseitigung von gefährlichen Abfällen** („Entsorgung“) wird im *Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz* geregelt (Österreich: *Abfallwirtschaftsgesetz*; Schweiz: *Verordnung über den Verkehr mit Abfällen*; die CLP-Verordnung gilt nicht für Abfälle). Gefährliche Abfälle dürfen nur von zertifizierten *Entsorgungsfachbetrieben* beseitigt werden. Der gesamte Vorgang der Entsorgung muss mit einem *Abfallnachweisverfahren* elektronisch dokumentiert und in ein Register eingetragen werden. Beschäftigte, die gefährlichen Abfall erzeugen, müssen darüber unterrichtet sein, wie der Abfall zu entsorgen ist und was dabei zu beachten ist; zum Beispiel müssen oxidierend und reduzierend wirkende Stoffe getrennt gesammelt werden. Keinesfalls dürfen gefährliche Abfälle über das Abwasser entsorgt werden.

Einrichtungen, in denen regelmäßig Sonderabfälle anfallen, müssen einen Abfallbeauftragten haben, der die geregelte Entsorgung überwacht. Er hat auch darauf zu achten, dass die Betriebsabläufe möglichst abfallarm gestaltet werden.

36.3 Giftstoffe, Toxikologie

Definition

Dosis = aufgenommene Stoffmasse pro Körpermasse

Toxikologie ist die **Lehre der Vergiftungen.** Sie befasst sich mit der Aufnahme, dem Stoffwechsel und der Wirkung von Giftstoffen sowie mit der Vorbeugung, Erkennung und Behandlung von Vergiftungen. Eine Vergiftung ist eine Krankheit, die durch die Aufnahme eines Stoffes verursacht wird, indem er die biochemischen Prozesse im Organismus stört. Dabei kommt es nicht nur auf die Eigenschaften des Stoffes an, sondern auch auf die zugeführte Dosis und auf die Art der Einwirkung. Man unterscheidet die Phase der Exposition, des Stoffwechsels (der Toxikokinetik) und der eigentlichen Wirkung (der Toxikodynamik). Auch die giftigsten Stoffe bleiben ohne Wirkung, wenn eine bestimmte (mitunter sehr kleine) Dosis unterschritten wird. Andererseits existiert für *jeden* Stoff eine Dosis, die tödlich wirkt; auch Wasser, Zucker, Kochsalz und alle lebenswichtigen Stoffe wirken giftig, wenn zu viel davon aufgenommen wird (Abb. 36.3): „alle Dinge sind Gift und nichts ohn’ Gift; allein die Dosis macht, dass ein Ding ein Gift ist“ (Paracelsus, 1537).

Für die *toxische* (krankmachende) und die *letale* (tödliche) Dosis eines Stoffes lassen sich nur ungefähre Angaben machen (Tab. 36.8). Dafür gibt es mehrere Gründe. Mit Menschen sind toxikologische Versuche nicht statthaft und werden strafrechtlich verfolgt; bekannte Dosen wurden aus geschehenen Vergiftungen rekonstruiert. Jeder Mensch hat seine individuelle Giftempfindlichkeit (Disposition), die außerdem je nach der generellen körperlichen Verfassung, dem Alter, dem Geschlecht und der ethnischen Herkunft schwankt. Die Aufnahme in einen gefüllten Magen verzögert und vermindert die Wirkung. Manche Stoffe (z. B. manche Schlafmittel) werden von Kindern in höheren Dosen vertragen als von Erwachsenen, bei anderen Stoffen (z. B. Morphin) ist es umgekehrt. Für manche Stoffe kennt man auch Gewöhnungserscheinungen, d. h. nach wiederholter Zufuhr der gleichen Substanz nimmt die Empfindlichkeit

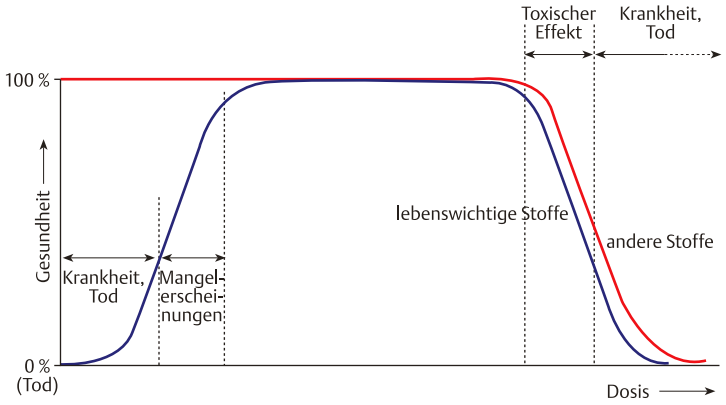


Abb. 36.3 Gesundheitszustand eines Lebewesens in Abhängigkeit der zugeführten Dosis für lebenswichtige Stoffe (z. B. Kochsalz, Spurenelemente, Vitamine) und für beliebige andere Stoffe. Beginn und Breite des Bereichs mit 100 % Gesundheit sind von Stoff zu Stoff sehr verschieden.

gegen sie ab. Gegen natürliche Protein-Giftstoffe kann es durch Bildung von Antikörpern zur Resistenzsteigerung bis hin zur weitgehenden Immunität kommen; es kann aber auch zum Gegenteil, der Sensibilisierung kommen. Schließlich kann die gleichzeitige Zufuhr anderer Stoffe die Giftwirkung steigern (*Synergismus*) oder auch mindern (*Antagonismus*). Zum Beispiel wird die Löslichkeit von Quecksilber(II)-chlorid in Anwesenheit von Kochsalz durch Komplexbildung erhöht, was seine Wirkung erhöht. Antagonistisch wirkende Stoffe sind bei der Therapie von Vergiftungen von Bedeutung. So kann die Vergiftung mit Methanol durch die Gabe von Ethanol bekämpft werden.

Zur Objektivierung der toxischen Wirkung von Stoffen wurde die im Tierversuch experimentell zu ermittelnde Größe **LD_{50}** definiert. Dieses ist die letale Dosis, bei der 50 % der Individuen der Versuchspopulation sterben. Der Wert ist für die orale oder dermale Aufnahme konzipiert. Bei inhalativer Aufnahme wird der Wert LC_{50} (letale Konzentration, inhalativ) angegeben. Siehe dazu die Grenzwerte in Tab. 36.1 (S. 617). Zur Vermeidung von zu viel Opfern in Tierversuchen gibt es die *Fest-Dosis-Methode*, bei der anstelle der LD_{50} ein Dosiswert tritt, bei dem eine Überlebensrate kleiner als 100 % zu beobachten ist. Einer LD_{50} von 50 mg/kg oral (Ratte) entspricht beispielsweise ein Fest-Dosis-Wert von 5 mg/kg oral (Ratte).

Ein weiterer Zahlenwert zur Toxizität von Substanzen ist ihr **NOAEL-Wert** (no observed adverse effect level). Das ist die höchste Dosis, bei der sich bei keinem Versuchstier eine schädliche Wirkung beobachten lässt. NOAEL-Werte spielen eine Rolle bei der Festlegung von gesetzlichen Grenzwerten im Gefahrstoffrecht. Üblicherweise wird ein hundertstel des NOAEL-Werts zur Festlegung eines Grenzwerts angesetzt.

Wichtig für die Wirkung ist die Art, wie ein Stoff in den Organismus gelangt. Damit eine **Resorption** durch den Organismus erfolgen kann, muss der Stoff wasser- oder lipidlöslich sein. So wirken zum Beispiel wasserlösliche Arsenite [oder andere Arsen(III)-Verbindungen] bei oraler Aufnahme stark giftig; Arsen(III)-oxid, das von Wasser schlecht benetzt wird und sich nur langsam löst, wirkt schwächer, und Arsen(III)-sulfid, das sehr schwerlöslich ist, ist praktisch unwirksam. Oral aufgenommene Stoffe werden hauptsächlich vom Dünndarm resorbiert, weshalb eine frühzeitige Entleerung des Magens eine wichtige therapeutische Maßnahme ist (nicht bei ätzenden Substanzen und organischen Lösungsmitteln!). Lipidlösliche Substanzen [z. B. Alkohol, organische Lösungsmittel, Quecksilber(II)-chlorid, Nicotin] sind allerdings auch schon von der Mund- und Nasenschleimhaut resorbierbar.

Tab. 36.8 Ungefähre Werte für einige bekannte Mengen, die bei einmaliger Gabe bei gesunden, erwachsenen Menschen zum Tode führen können (orale Aufnahme) in Gramm.

Botulinus-Toxin	0,00001
Amanitine (im Knollenblätterpilz)	0,005
Strychninnitrat	0,05
Nicotin	0,05
Parathion (E 605)	0,07
Kaliumcyanid	0,15
Quecksilber(II)-chlorid	0,2
Morphin-hydrochlorid	0,3
Arsen(III)-oxid	0,3
Thallium(I)-sulfat	1
Bariumchlorid	2
Formaldehyd (in wäss. Lösung)	4
Natriumfluorid	5
Phenol	10
Methanol	30
Aspirin	30
Ethanol	200

Nur gut fettlösliche Substanzen werden auch durch die unverletzte Haut aufgenommen (z. B. HF, Benzol, Nicotin). Durch Wundflächen werden Gifte allgemein leicht aufgenommen. Besonders rasch und in kleineren Dosen wirken Lösungen, die unter die Haut oder in die Muskulatur eingespritzt werden, am raschesten ist die Wirkung bei Einspritzungen in die Blutbahn (ein Giftschlangenbiss oder Skorpionstich kommt einer Injektion gleich). Eine schnelle Einwirkung erfolgt auch beim Einatmen von Gasen. Bei eingeatmeten Gasen ist die aufgenommene Dosis proportional zum Produkt aus Konzentration in der Atemluft mal Einwirkungszeit.

Manche unlösliche Stoffe wirken schädigend, wenn sie als Staub von der Lunge aufgenommen werden, vor allem wenn dies über einen längeren Zeitraum geschieht („Staublunge" bei Bergarbeitern). Sie verursachen Veränderungen im Lungengewebe, die zu Atembeschwerden führen. Stäube aus feinfaserigem Material wie Asbest oder Holzstaub führen häufig zu Krebs. Krebserregend sind auch Stäube, die Cobalt, Nickel, As_2O_3 u. a. enthalten.

Bei ätzenden Stoffen sind sowohl die Konzentration als auch die Dauer der Einwirkung von Bedeutung. Sie wirken lokal am Einwirkungsort durch Zellzerstörung (Nekrose), wenn ihnen genug Zeit gelassen wird. Wird zum Beispiel konzentrierte Schwefelsäure auf die Haut gebracht und sofort mit viel Wasser abgespült, so kann eine Hautreizung vermieden werden; bei längerer Einwirkungszeit entstehen schwer heilende Wunden.

Bei einer **akuten Vergiftung** treten die Krankheitserscheinungen plötzlich auf; sie treten nach einmaliger Zufuhr einer entsprechend wirksamen Dosis auf. **Chronische Vergiftungen** kommen vor, wenn dauernd wiederholt kleine Giftdosen eine zunächst kaum bemerkbare Wirkung hervorrufen. Bei chronischen Vergiftungen kommt es zu einer Akkumulation, wenn die Ausscheidung oder der Abbau langsamer erfolgt als die Aufnahme; wenn dann die Wirkschwelle überschritten wird, kommt es zu akuten Vergiftungserscheinungen. Meist verlaufen chronische Vergiftungen aber anders als akute. Bei einer akuten Vergiftung mit Arsen(III)-Verbindungen tritt zum Beispiel ein cholera-ähnlicher Durchfall auf, während bei der chronischen Vergiftung Nerven- und Hautschädigungen auftreten (Schmerzen, Lähmung der Füße, Hautverdickung, Hautverfärbung) oder eine Krebserkrankung der Lunge oder Haut eintritt.

Bei einer akuten Vergiftung können die Symptome bereits nach wenigen Sekunden in Erscheinung treten. Es kann aber auch zwischen Giftzufuhr und Ausbruch der Erkrankung eine *Latenzzeit* liegen, die Stunden oder Tage dauern kann. Wasserlösliche Cyanide (oral) oder Cyanwasserstoff in der Atemluft wirken zum Beispiel innerhalb von Minuten (Tod nach Erstickungskrampf), Vergiftungen mit Thallium-Verbindungen zeigen sich erst nach einigen Tagen (kolikartige Schmerzen, Sensibilitätsstörungen, nach 2 – 3 Wochen Haarausfall). Wenn eine akute Vergiftung überstanden wird, so bleibt dies bei manchen Stoffen folgenlos *(reversible Vergiftung)*, bei anderen gibt es Folge- oder Spätschäden *(irreversible Vergiftung)*. Zum Beispiel bleibt nach einer überstandenen Cyanid-Vergiftung meist keine Schädigung zurück, während sich an eine Kohlenmonoxid-Vergiftung häufig eine Lungenentzündung und Hirnschädigung anschließt.

Die **Therapie von Vergiftungen** gehört in die Hand des Arztes. Im Allgemeinen treffen Vergiftungen nicht ein einzelnes Organ; selbst wenn in erster Linie ein Organ betroffen ist, sind andere Auswirkungen wie Schock oder Störungen des Elektrolythaushalts möglich. Der Arzt muss deshalb außer Maßnahmen zur Giftbeseitigung vorrangig auch auf die Aufrechterhaltung sonstiger vitaler Funktionen achten. Die Therapie muss sich nach der Art der Vergiftung richten, weshalb der Arzt möglichst genaue Informationen über den Hergang und die beteiligten Substanzen benötigt. Ärzte können sich in Giftnotrufzentralen über die günstigste Therapie informieren, auch wenn exotische Stoffe zur Vergiftung geführt haben.

Informationszentren bei Vergiftungen

Berlin
Giftnotruf der Charité
(030) 19240

Bonn
Informationszentrale gegen Vergiftungen
(0228) 19240

Brüssel
Centre Anti-poisons / Antigifcentrum
070 245245

Erfurt
Giftnotruf, Giftinformationszentrum der Länder Mecklenburg-Vorpommern, Sachsen, Sachsen-Anhalt und Thüringen
(0361) 730730

Freiburg/Breisgau
Vergiftungsinformationszentrale
(0761) 19240

Göttingen
Giftinformationszentrum Nord
(0551) 19240
für medizinische Fachleute
(0551) 383180

Homburg/Saar
Giftzentrale des Saarlandes
(06841) 19240

Mainz
Giftinformationszentrum Rheinland-Pfalz und Hessen
(06131) 19240 oder 0700-GIFTINFO

München
Giftnotruf München
(089) 19240

Straßburg
Centre Antipoison et de Toxicovigilance
03 88373737

Wien
Vergiftungsinformationszentrale
Notruf: (01) 4064343
Beratung: (01) 40400-2222

Zürich
Schweizerisches Toxikologisches Informationszentrum
Notruf: 145 von überall in der Schweiz

Erste-Hilfe-Maßnahmen durch den Laien müssen vor allem der Erhaltung der vitalen Funktionen dienen. Schnelles Handeln kann von entscheidender Bedeutung sein!

Verletzte sind aus dem Gefahrenbereich in frische Luft zu bringen, durchtränkte Kleidung ist zu entfernen. Meist ist Körperruhe und Schutz vor Wärmeverlust geboten. Wichtig ist das sofortige Herbeirufen ärztlicher Hilfe. Erbrochenes, verschmutzte Kleidung und Ausscheidungen sind sicherzustellen, um die Vergiftungsursache erkennen zu können. Dem Arzt ist nach Möglichkeit mitzuteilen, was geschehen ist, welche Stoffe wie und in welcher Menge aufgenommen wurden, wann dies geschehen ist, welche Symptome aufgetreten sind, welche Erste-Hilfe-Maßnahmen ergriffen wurden.

Zur Aufrechterhaltung der Lebensfunktionen gehören die allgemeinen Maßnahmen zur ersten Hilfe bei Unfällen, wie sie in Anleitungen beschrieben sind, die in jedem Verbandkasten enthalten sein müssen. Weitere Maßnahmen hängen von der Art der Vergiftung ab. Informationen darüber finden sich zum Beispiel in den stoffspezifischen Merkblättern der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie. Außerdem müssen am Arbeitsplatz besondere Erste-Hilfe-Maßnahmen in den Betriebsanweisungen für den Umgang mit den jeweiligen Stoffen aufgeführt sein.

Einige allgemeine Grundregeln sind:

- Beim Verschlucken *ätzender Substanzen* reichlich Wasser in kleinen Schlucken trinken lassen (keine kohlensäurehaltige Getränke). Kein Erbrechen auslösen!
- Beim Verschlucken *nicht ätzender Substanzen* sollte das Gift durch Erbrechen – nur bei klarem Bewusstsein – möglichst schnell entfernt werden (gilt nicht für Lösungsmittel und Tenside). Dazu kann eine Kochsalz-Lösung (ein Esslöffel auf ein Glas Wasser) zu trinken gegeben werden. Der Brechreiz kann auch durch Reizen der Rachenhinterwand (mit Finger oder Stiel) ausgelöst werden. Erbrechen darf nicht bei Bewusstlosen und bei Schwangeren ausgelöst werden oder wenn schaumbildende Substanzen verschluckt wurden. Danach reichlich Wasser (keine Milch!) trinken lassen.
- Beim Verschlucken von *nicht wasserlöslichen organischen Lösungsmitteln* kein Erbrechen auslösen. Durch die Gabe von Paraffinöl (Paraffinum subliquidum; keine anderen Öle!) kann die Resorption vermindert werden. Keine Milch, keinen Alkohol verabreichen.
- Bei *Aufnahme durch die Haut*: mit viel Wasser spülen, mit Seife abwaschen. Keine Lösungsmittel verwenden, ausgenommen Polyethylenglykol, das eine gute Reinigungswirkung hat.
- Bei *Vergiftung durch Gase*: Opfer an die frische Luft bringen, beengende Kleidung entfernen, Ruhelage, warm halten.
- Bei *Augenverätzung*: bei offengehaltenen Lidern 10 Minuten lang mit Wasser ohne großen Druck spülen. Die Augenspülung ist wichtiger als der schnelle Abtransport zum Augenarzt.
- *Asservation*: Giftreste, Substanzbehälter, Erbrochenes, Urin, Stuhl, verschmutzte Kleidung sicherstellen um eine sichere Diagnose zu ermöglichen.

Erste-Hilfe-Maßnahmen bei Vergiftungen

Feststellung der Atmung, des Pulses und des Bewusstseins
Frische Luft, Ruhigstellung, warmhalten
Seitenlagerung
Freiräumen der Atemwege
Überstrecken des Halses
Bei *Atemstillstand:* Atemspende (Selbstschutz vor Vergiftung beachten, Atemtubus benutzen)
Erkennen einer Schocksituation (Blässe, schneller aber schwacher Puls, Schweißausbruch, Übelkeit)
Schockbekämpfung durch Schocklage (Kopf tief, Beine hoch)
Bei *Herzstillstand:* Herzdruckmassage geben unter Weiterführung der Beatmung

Anhang

Übersicht

Anhang A: **Normalpotenziale bei 25 °C** · *632*
Anhang B: **Gleichgewichtskonstanten bei 25 °C** · *633*
Anhang C: **Thermodynamische Daten bei 25 °C** · *635*
Anhang D: **Mittlere Bindungsenergien** · *636*
Anhang E: **Lösungen zu den Übungsaufgaben** · *637*

Anhang A: Normalpotenziale bei 25 °C

Saure Lösung

Halbreaktion	E^0/Volt
$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li$	–3,040
$K^+ + e^- \rightleftharpoons K$	–2,931
$Rb^+ + e^- \rightleftharpoons Rb$	–2,98
$Cs^+ + e^- \rightleftharpoons Cs$	–3,026
$Ba^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Ba$	–2,912
$Sr^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Sr$	–2,899
$Ca^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Ca$	–2,868
$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na$	–2,714
$Ce^{3+} + 3\,e^- \rightleftharpoons Ce$	–2,336
$Mg^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Mg$	–2,372
$Be^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Be$	–1,847
$Al^{3+} + 3\,e^- \rightleftharpoons Al$	–1,662
$Mn^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Mn$	–1,185
$Zn^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Zn$	–0,762
$Cr^{3+} + 3\,e^- \rightleftharpoons Cr$	–0,744
$Ga^{3+} + 3\,e^- \rightleftharpoons Ga$	–0,549
$Fe^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Fe$	–0,440
$Cr^{3+} + e^- \rightleftharpoons Cr^{2+}$	–0,407
$Cd^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Cd$	–0,403
$PbSO_4 + 2\,e^- \rightleftharpoons Pb + SO_4^{2-}$	–0,3588
$Tl^+ + e^- \rightleftharpoons Tl$	–0,336
$Co^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Co$	–0,282
$H_3PO_4 + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons H_3PO_3 + H_2O$	–0,276
$Ni^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Ni$	–0,236
$Sn^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Sn$	–0,138
$Pb^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Pb$	–0,126
$2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons H_2$	0,0000
$\frac{1}{8}S_8 + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons H_2S$	+0,142
$SO_4^{2-} + 4\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons H_2SO_3 + H_2O$	+0,172
$AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^-$	+0,2222
$Cu^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Cu$	+0,339
$H_2SO_3 + 4\,H^+ + 4\,e^- \rightleftharpoons \frac{1}{8}S_8 + 3\,H_2O$	+0,450
$Cu^+ + e^- \rightleftharpoons Cu$	+0,521
$I_2 + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,I^-$	+0,5355
$MnO_4^- + e^- \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$	+0,558
$O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons H_2O_2$	+0,695
$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0,771
$Hg_2^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,Hg$	+0,797
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$	+0,799

Saure Lösung (Fortsetzung)

Halbreaktion	E^0/Volt
$2\,NO_3^- + 4\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons N_2O_4 + 2\,H_2O$	+0,803
$Hg^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Hg$	+0,851
$2\,Hg^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$	+0,920
$NO_3^- + 4\,H^+ + 3\,e^- \rightleftharpoons NO + 2\,H_2O$	+0,957
$Br_2 + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,Br^-$	+1,066
$O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- \rightleftharpoons 2\,H_2O$	+1,2292
$MnO_2 + 4\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2\,H_2O$	+1,224
$Tl^{3+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Tl^+$	+1,252
$Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6\,e^- \rightleftharpoons 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O$	+1,36
$Cl_2 + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,Cl^-$	+1,3583
$Au^{3+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Au^+$	+1,401
$PbO_2 + 4\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2\,H_2O$	+1,455
$Au^{3+} + 3\,e^- \rightleftharpoons Au$	+1,498
$Mn^{3+} + e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}$	+1,541
$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4\,H_2O$	+1,507
$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$	+1,72
$2\,HOCl + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons Cl_2 + 2\,H_2O$	+1,63
$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons PbSO_4 + 2\,H_2O$	+1,691
$Au^+ + e^- \rightleftharpoons Au$	+1,692
$MnO_4^- + 4\,H^+ + 3\,e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 2\,H_2O$	+1,679
$H_2O_2 + 2\,H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2\,H_2O$	+1,776
$Co^{3+} + e^- \rightleftharpoons Co^{2+}$	+1,82
$S_2O_8^{2-} + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,SO_4^{2-}$	+2,01
$O_3 + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons O_2 + H_2O$	+2,076
$F_2 + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,F^-$	+2,87

Basische Lösung

Halbreaktion	E^0/Volt
$[Al(OH)_4]^- + 3\,e^- \rightleftharpoons Al + 4\,OH^-$	–2,328
$[Zn(OH)_4]^{2-} + 2\,e^- \rightleftharpoons Zn + 4\,OH^-$	–1,199
$Fe(OH)_2 + 2\,e^- \rightleftharpoons Fe + 2\,OH^-$	–0,89
$2\,H_2O + 2\,e^- \rightleftharpoons H_2 + 2\,OH^-$	–0,8280
$Cd(OH)_2 + 2\,e^- \rightleftharpoons Cd + 2\,OH^-$	–0,809
$\frac{1}{8}S_8 + 2\,e^- \rightleftharpoons S^{2-}$	–0,4763
$CrO_4^{2-} + 4\,H_2O + 3\,e^- \rightleftharpoons Cr(OH)_3 + 5\,OH^-$	–0,13
$NO_3^- + H_2O + 2\,e^- \rightleftharpoons NO_2^- + 2\,OH^-$	+0,01
$O_2 + 2\,H_2O + 4\,e^- \rightleftharpoons 4\,OH^-$	+0,401
$NiOOH + H_2O + e^- \rightleftharpoons Ni(OH)_2 + OH^-$	+0,52
$HO_2^- + H_2O + 2\,e^- \rightleftharpoons 3\,OH^-$	+0,878

Zahlenwerte aus: Handbook of Chemistry and Physics, 95. Aufl. (W. M. Haynes, Hrsg.) CRC Press – Taylor & Francis, Boca Raton, Florida, 2014.

Anhang B: Gleichgewichtskonstanten bei 25 °C

B.1 Dissoziationskonstanten

Einprotonige Säuren		K_S
Ameisensäure	$HCO_2H \rightleftharpoons H^+ + HCO_2^-$	$1{,}8 \cdot 10^{-4}$
Benzoesäure	$C_6H_5CO_2H \rightleftharpoons H^+ + C_6H_5CO_2^-$	$6{,}2 \cdot 10^{-5}$
Blausäure	$HCN \rightleftharpoons H^+ + CN^-$	$6{,}1 \cdot 10^{-10}$
Chlorige Säure	$HClO_2 \rightleftharpoons H^+ + ClO_2^-$	$1{,}1 \cdot 10^{-2}$
Cyansäure	$HOCN \rightleftharpoons H^+ + OCN^-$	$3{,}5 \cdot 10^{-4}$
Essigsäure	$CH_3CO_2H \rightleftharpoons H^+ + CH_3CO_2^-$	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$
Flusssäure	$HF \rightleftharpoons H^+ + F^-$	$6{,}7 \cdot 10^{-4}$
Hypobromige Säure	$HOBr \rightleftharpoons H^+ + OBr^-$	$2{,}8 \cdot 10^{-9}$
Hypochlorige Säure	$HOCl \rightleftharpoons H^+ + OCl^-$	$3{,}2 \cdot 10^{-8}$
Salpetrige Säure	$HNO_2 \rightleftharpoons H^+ + NO_2^-$	$5{,}6 \cdot 10^{-4}$
Stickstoffwasserstoffsäure	$HN_3 \rightleftharpoons H^+ + N_3^-$	$1{,}9 \cdot 10^{-5}$
Mehrprotonige Säuren		
Arsensäure	$H_3AsO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2AsO_4^-$ $H_2AsO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HAsO_4^{2-}$ $HAsO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + AsO_4^{3-}$	$K_{S1} = 6{,}0 \cdot 10^{-3}$ $K_{S2} = 1{,}0 \cdot 10^{-7}$ $K_{S3} = 3 \cdot 10^{-13}$
Kohlensäure	$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$ $HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$	$K_{S1} = 4{,}5 \cdot 10^{-7}$ $K_{S2} = 4{,}7 \cdot 10^{-11}$
Oxalsäure	$C_2O_4H_2 \rightleftharpoons H^+ + C_2O_4H^-$ $C_2O_4H^- \rightleftharpoons H^+ + C_2O_4^{2-}$	$K_{S1} = 5{,}6 \cdot 10^{-2}$ $K_{S2} = 1{,}5 \cdot 10^{-4}$
Phosphorsäure	$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$ $H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$ $HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$	$K_{S1} = 7{,}5 \cdot 10^{-3}$ $K_{S2} = 6{,}2 \cdot 10^{-8}$ $K_{S3} = 4{,}8 \cdot 10^{-13}$
Phosphorige Säure	$H_3PO_3 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_3^-$ $H_2PO_3^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_3^{2-}$	$K_{S1} = 5{,}0 \cdot 10^{-2}$ $K_{S2} = 2 \cdot 10^{-7}$
Schwefelsäure	$H_2SO_4 \rightleftharpoons H^+ + HSO_4^-$ $HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-}$	stark $K_{S2} = 1{,}0 \cdot 10^{-2}$
Schweflige Säure	$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HSO_3^-$ $HSO_3^- \rightleftharpoons H^+ + SO_3^{2-}$	$K_{S1} = 1{,}4 \cdot 10^{-2}$ $K_{S2} = 6{,}3 \cdot 10^{-8}$
Schwefelwasserstoffsäure	$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$ $HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-}$	$K_{S1} = 8{,}9 \cdot 10^{-8}$ $K_{S2} \approx 10^{-19}$
Basen		K_B
Ammoniak	$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$
Anilin	$H_5C_6NH_2 + H_2O \rightleftharpoons H_5C_6NH_3^+ + OH^-$	$7{,}4 \cdot 10^{-10}$
Dimethylamin	$(H_3C)_2NH + H_2O \rightleftharpoons (H_3C)_2NH_2^+ + OH^-$	$5{,}4 \cdot 10^{-4}$
Hydrazin	$N_2H_4 + H_2O \rightleftharpoons N_2H_5^+ + OH^-$	$1{,}3 \cdot 10^{-6}$
Methylamin	$H_3CNH_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3CNH_3^+ + OH^-$	$4{,}6 \cdot 10^{-4}$
Pyridin	$C_5H_5N + H_2O \rightleftharpoons C_5H_5NH^+ + OH^-$	$1{,}7 \cdot 10^{-9}$
Trimethylamin	$(H_3C)_3N + H_2O \rightleftharpoons (H_3C)_3NH^+ + OH^-$	$6{,}3 \cdot 10^{-5}$

B.2 Löslichkeitsprodukte L bzw. L_S

Bromide	
$AgBr$	$5{,}4 \cdot 10^{-13}$
Hg_2Br_2	$6{,}4 \cdot 10^{-23}$
$PbBr_2$	$6{,}6 \cdot 10^{-6}$
Carbonate	
Ag_2CO_3	$8{,}5 \cdot 10^{-12}$
$BaCO_3$	$2{,}6 \cdot 10^{-9}$
$CaCO_3$	$3{,}4 \cdot 10^{-9}$
$CdCO_3$	$1{,}0 \cdot 10^{-12}$
$CuCO_3$	$2{,}5 \cdot 10^{-10}$
$FeCO_3$	$3{,}1 \cdot 10^{-11}$
Hg_2CO_3	$3{,}6 \cdot 10^{-17}$
$MgCO_3$	$6{,}8 \cdot 10^{-6}$
$MnCO_3$	$2{,}2 \cdot 10^{-11}$
$NiCO_3$	$1{,}4 \cdot 10^{-7}$
$PbCO_3$	$7{,}4 \cdot 10^{-14}$
$SrCO_3$	$5{,}6 \cdot 10^{-10}$
$ZnCO_3$	$1{,}5 \cdot 10^{-10}$
Chloride	
$AgCl$	$1{,}7 \cdot 10^{-10}$
Hg_2Cl_2	$1{,}4 \cdot 10^{-18}$
$PbCl_2$	$1{,}7 \cdot 10^{-5}$
Chromate	
Ag_2CrO_4	$1{,}1 \cdot 10^{-12}$
$BaCrO_4$	$1{,}2 \cdot 10^{-10}$
Hg_2CrO_4	$2 \cdot 10^{-9}$
$PbCrO_4$	$2 \cdot 10^{-16}$
$SrCrO_4$	$3{,}6 \cdot 10^{-5}$
Fluoride	
BaF_2	$1{,}8 \cdot 10^{-7}$
CaF_2	$3{,}5 \cdot 10^{-11}$
MgF_2	$5{,}2 \cdot 10^{-11}$
PbF_2	$3{,}3 \cdot 10^{-8}$
SrF_2	$4{,}3 \cdot 10^{-9}$
Hydroxide	
$AgOH$ (Ag_2O)	$2{,}0 \cdot 10^{-8}$
$Al(OH)_3$	$4{,}6 \cdot 10^{-33}$
$Ba(OH)_2$	$2{,}6 \cdot 10^{-4}$
$Ca(OH)_2$	$5{,}0 \cdot 10^{-6}$
$Cd(OH)_2$	$7{,}2 \cdot 10^{-15}$
$Co(OH)_2$	$5{,}9 \cdot 10^{-15}$
$Co(OH)_3$	$2{,}5 \cdot 10^{-43}$

Hydroxide (Fortsetzung)	
$Cr(OH)_3$	$6{,}7 \cdot 10^{-31}$
$Cu(OH)_2$	$1{,}6 \cdot 10^{-19}$
$Fe(OH)_2$	$4{,}9 \cdot 10^{-17}$
$Fe(OH)_3$	$2{,}8 \cdot 10^{-39}$
$Hg(OH)_2$ (HgO)	$3 \cdot 10^{-26}$
$Mg(OH)_2$	$5{,}6 \cdot 10^{-12}$
$Mn(OH)_2$	$1{,}9 \cdot 10^{-9}$
$Ni(OH)_2$	$5{,}5 \cdot 10^{-16}$
$Pb(OH)_2$	$1{,}4 \cdot 10^{-20}$
$Sn(OH)_2$	$1{,}5 \cdot 10^{-27}$
$Sr(OH)_2$	$6{,}4 \cdot 10^{-3}$
$Zn(OH)_2$	$3 \cdot 10^{-17}$
Iodide	
AgI	$8{,}5 \cdot 10^{-17}$
Hg_2I_2	$5{,}2 \cdot 10^{-29}$
PbI_2	$9{,}8 \cdot 10^{-9}$
Oxalate	
$Ag_2C_2O_4$	$5{,}4 \cdot 10^{-12}$
BaC_2O_4	$2{,}3 \cdot 10^{-8}$
CaC_2O_4	$2{,}3 \cdot 10^{-9}$
MgC_2O_4	$4{,}8 \cdot 10^{-6}$
PbC_2O_4	$8{,}3 \cdot 10^{-12}$
SrC_2O_4	$5{,}6 \cdot 10^{-8}$
Phosphate	
Ag_3PO_4	$8{,}9 \cdot 10^{-17}$
$Ba_3(PO_4)_2$	$6 \cdot 10^{-39}$
$Ca_3(PO_4)_2$	$2{,}0 \cdot 10^{-33}$
$Pb_3(PO_4)_2$	$1{,}6 \cdot 10^{-32}$
$Sr_3(PO_4)_2$	$1 \cdot 10^{-31}$
Sulfate	
Ag_2SO_4	$1{,}2 \cdot 10^{-5}$
$BaSO_4$	$1{,}1 \cdot 10^{-10}$
$CaSO_4$	$4{,}9 \cdot 10^{-5}$
$PbSO_4$	$2{,}5 \cdot 10^{-8}$
$SrSO_4$	$3{,}4 \cdot 10^{-7}$
Verschiedene	
$Ag[CH_3CO_2]$	$1{,}9 \cdot 10^{-3}$
$AgCN$	$6{,}0 \cdot 10^{-17}$
$AgSCN$	$1{,}0 \cdot 10^{-12}$
$KClO_4$	$1{,}1 \cdot 10^{-2}$
$K_2[PtCl_6]$	$7{,}5 \cdot 10^{-6}$

Sulfide	L_S
Ag_2S	$6 \cdot 10^{-30}$
Bi_2S_3	$1{,}2 \cdot 10^{-9}$
CdS	$8 \cdot 10^{-7}$
CoS	0,45
CuS	$6 \cdot 10^{-16}$
FeS	$6 \cdot 10^{2}$
HgS	$4 \cdot 10^{-32}$
MnS	$3 \cdot 10^{7}$
NiS	2,7
PbS	$3 \cdot 10^{-7}$
SnS	$1 \cdot 10^{-5}$
ZnS	$3 \cdot 10^{-2}$

B.3 Komplexzerfallskonstanten

$[Ag(NH_3)_2]^+$	$6{,}0 \cdot 10^{-8}$
$[Ag(CN)_2]^-$	$1{,}8 \cdot 10^{-19}$
$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$	$5 \cdot 10^{-14}$
$[Ag(S_2O_3)_3]^{5-}$	$9{,}9 \cdot 10^{-15}$
$[AlF_6]^{3-}$	$1{,}4 \cdot 10^{-20}$
$[Al(OH)_4]^-$	$1{,}3 \cdot 10^{-34}$
$[Al(OH)]^{2+}$	$7{,}1 \cdot 10^{-10}$
$[Cd(NH_3)_4]^{2+}$	$7{,}5 \cdot 10^{-8}$
$[Cd(CN)_4]^{2-}$	$1{,}4 \cdot 10^{-19}$
$[Co(NH_3)_6]^{2+}$	$1{,}3 \cdot 10^{-5}$
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	$2{,}2 \cdot 10^{-34}$
$[Cr(OH)]^{2+}$	$5 \cdot 10^{-11}$
$[Cu(NH_3)_2]^+$	$1{,}4 \cdot 10^{-11}$
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$4{,}7 \cdot 10^{-15}$
$[Cu(CN)_2]^-$	$1 \cdot 10^{-16}$
$[Cu(OH)]^+$	$1 \cdot 10^{-8}$
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	$1 \cdot 10^{-35}$
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	$1 \cdot 10^{-42}$
$[HgBr_4]^{2-}$	$2{,}3 \cdot 10^{-22}$
$[HgCl_4]^{2-}$	$1{,}1 \cdot 10^{-16}$
$[Hg(CN)_4]^{2-}$	$4 \cdot 10^{-42}$
$[HgI_4]^{2-}$	$5{,}3 \cdot 10^{-31}$
$[Ni(NH_3)_4]^{2+}$	$1 \cdot 10^{-8}$
$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	$1{,}8 \cdot 10^{-9}$
$[Pb(OH)]^+$	$1{,}5 \cdot 10^{-8}$
$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	$3{,}4 \cdot 10^{-10}$
$[Zn(CN)_4]^{2-}$	$1{,}2 \cdot 10^{-18}$
$[Zn(OH)_4]^{2-}$	$3{,}6 \cdot 10^{-16}$
$[Zn(OH)]^+$	$4{,}1 \cdot 10^{-5}$

Anhang C: Thermodynamische Daten bei 25 °C

Substanz	ΔH_f^0 /(kJ mol^{-1})	ΔG_f^0 /(kJ mol^{-1})	S^0 /(J mol^{-1} K^{-1})
Ag(s)	0,0	0,0	42,72
AgBr(s)	–99,50	–93,68	10,71
AgCl(s)	–127,0	–109,70	96,11
AgI(s)	–62,38	–66,32	114,2
Ag_2O	–30,6	–10,8	121,7
Al(s)	0,0	0,0	28,3
Al_2O_3(s)	–1669,8	–1576,4	51,00
Ba(s)	0,0	0,0	67
$BaCl_2$(s)	–860,06	–810,9	126
$BaCO_3$(s)	–1218,8	–1138,9	112
BaO(s)	–588,1	–528,4	70,3
$BaSO_4$(s)	–1465,2	–1353,1	132,2
Br_2(l)	0,0	0,0	152,3
C(Diamant)	+1,88	+2,89	2,43
C(Graphit)	0,0	0,0	5,69
CCl_4(l)	–139,3	–68,6	214,4
CF_4(g)	–679,9	–635,1	262,3
CH_4(g)	–74,85	–59,79	186,2
C_2H_2(g)	+226,7	+209,20	200,8
C_2H_4(g)	+52,3	+68,12	219,5
C_2H_6(g)	–84,68	–32,89	229,5
C_6H_6(l) (Benzol)	+49,04	+129,66	159,8
H_3CCOOH(l)	–487,0	–392,5	159,8
CH_3Cl(g)	–82,0	–58,6	234,2
$CHCl_3$(l)	–132,0	–71,5	202,9
H_3CNH_2(g)	–28,0	–27,6	241,5
H_3COH(g)	–201,2	–161,9	237,7
H_3COH(l)	–238,6	–166,2	126,8
H_5C_2OH(l)	–277,63	–174,77	160,7
CO(g)	–110,5	–137,28	197,9
CO_2(g)	–393,5	–394,39	213,6
$COCl_2$(g)	–223,0	–210,5	289,2
CS_2(l)	+87,86	+63,6	151,0
Ca(s)	0,0	0,0	41,6
$CaCl_2$(s)	–795,0	–750,2	113,8
$CaCO_3$(s)	–1206,9	–1128,76	92,9
CaO(s)	–635,5	–604,2	39,8
$Ca(OH)_2$(s)	–986,59	–896,76	76,1
$CaSO_4$(s)	–1432,7	–1320,3	106,7
Cl_2(g)	0,0	0,0	223,0
Co(s)	0,0	0,0	28,5
Cr(s)	0,0	0,0	23,8
Cr_2O_3(s)	–1128,4	–1046,8	81,2
Cu(s)	0,0	0,0	33,3
CuO(s)	–155,2	–127,2	43,5
Cu_2O(s)	–166,7	–146,4	100,8
CuS(s)	–48,5	–49,0	66,5
$CuSO_4$(s)	–769,9	–661,9	113,4
F_2(g)	0,0	0,0	203,3
Fe(s)	0,0	0,0	27,2
FeO(s)	–271,9	–255,2	60,75
Fe_2O_3(s)	–822,2	–741,0	90,0
Fe_3O_4(s)	–1117,1	–1014,2	146,4
H_2(g)	0,0	0,0	130,6
HBr(g)	–36,2	–53,22	198,5
HCl(g)	–92,30	–95,27	186,7
HCN(g)	+130,5	+120,1	201,79
HF(g)	–269	–270,7	173,5
HI(g)	+25,9	+1,30	206,3
HNO_3(l)	–173,2	–79,91	155,6
H_2O(g)	–241,8	–228,61	188,7
H_2O(l)	–285,9	–237,19	69,96
H_2S(g)	–20,2	–33,0	205,6
H_2SO_4(l)	–811,32	–687,5	156,9
Hg(l)	0,0	0,0	77,4
HgO(s)	–90,7	–58,5	72,0
HgS(s)	–58,16	–48,82	77,8
I_2(s)	0,0	0,0	116,7
K(s)	0,0	0,0	63,6
KBr(s)	–392,2	–379,2	96,44
KCl(s)	–435,89	–408,32	82,68
$KClO_3$(s)	–391,2	–289,9	142,96
KF(s)	–562,6	–533,1	66,57
KNO_3(s)	–492,7	–393,1	132,93
La(s)	0,0	0,0	57,3
Li(s)	0,0	0,0	28,0
Li_2CO_3(s)	–1215,6	–1132,4	90,37
LiOH(s)	–487,2	–443,9	50
Mg(s)	0,0	0,0	32,51
$MgCl_2$(s)	–641,8	–592,33	89,54
$MgCO_3$(s)	–1113	–1029	65,69
MgO(s)	–601,8	–569,6	26,8
$Mg(OH)_2$(s)	–924,7	–833,7	63,14
Mn(s)	0,0	0,0	31,8

Substanz	ΔH_f^0 /(kJ mol^{-1})	ΔG_f^0 /(kJ mol^{-1})	S^0 /(J mol^{-1} K^{-1})
MnO(s)	–384,9	–363,2	60,2
MnO_2(s)	+520,9	–466,1	53,1
N_2(g)	0,0	0,0	191,5
NH_3(g)	–46,19	–16,7	192,5
NH_4Cl(s)	–315,4	–203,9	94,6
NO(g)	+90,36	+86,69	210,6
NO_2(g)	+33,8	+51,84	240,5
N_2O(g)	+81,55	+103,60	220,0
N_2O_4(g)	+9,67	+99,28	304,3
NOCl(g)	+52,59	+66,36	263,6
Na(s)	0,0	0,0	51,0
NaCl(s)	–411,0	–384,05	72,38
Na_2CO_3(s)	–1130,9	–1047,7	136,0
NaF(s)	–569,0	–541,0	58,6
$NaHCO_3$(s)	–947,7	–851,9	102,1
$NaNO_3$(s)	–424,8	–365,9	116,3
NaOH(s)	–426,7	–377,1	52,3
Ni(s)	0,0	0,0	30,1
NiO(s)	–244,3	–216,3	38,6
O_2(g)	0,0	0,0	205,03
P_4(s, weiß)	0,0	0,0	177,6
PCl_3(g)	–306,4	–286,3	311,7
PCl_5(g)	–398,9	–324,6	352,7
PH_3(g)	+9,25	+18,24	210,0

Substanz	ΔH_f^0 /(kJ mol^{-1})	ΔG_f^0 /(kJ mol^{-1})	S^0 /(J mol^{-1} K^{-1})
$POCl_3$(l)	–592,0	–545,2	324,6
Pb(s)	0,0	0,0	64,9
$PbBr_2$(s)	–277,0	–260,4	161,5
$PbCl_2$(s)	–359,2	–314,0	136,4
$PbCO_3$(s)	–700,0	–626,3	131,0
PbO(s)	–217,9	–188,5	69,5
PbO_2(s)	–276,6	–219,0	76,6
Pb_3O_4(s)	–734,7	–617,6	211,3
$PbSO_4$(s)	–918,4	–811,2	147,3
S(rhombisch)	0,0	0,0	31,9
SO_2(g)	–296,9	–300,37	248,5
SO_3(g)	–395,2	–370,4	256,2
Si(s)	0,0	0,0	18,7
$SiCl_4$(g)	–640,2	–572,8	239,3
SiF_4(g)	–1548	–1506	284,5
SiO_2(s, Quarz)	–859,4	–805,0	41,8
Sn(s)	0,0	0,0	51,5
$SnCl_4$(l)	–545,2	–474,0	258,6
SnO(s)	–286,2	–257,3	56,5
SnO_2	–580,7	–519,7	52,3
Zn(s)	0,0	0,0	41,6
ZnO(s)	–348,0	–318,19	43,9
ZnS(s)	–202,9	–198,3	57,7
$ZnSO_4$(s)	–978,6	–871,6	124,7

Anhang D: Mittlere Bindungsenergien

Alle Reaktanden und Produkte im Gaszustand

Bindung	mittlere Bindungsenergie/(kJ mol^{-1})
Br—Br	193
Br—Cl	216
Br—F	249
Br—I	175
C—Br	285
C—C	347
C=C	619
C≡C	812
C—Cl	326
C—F	485
C—H	414
C—I	213
C—N	293
C=N	616
C≡N	879

Bindung	mittlere Bindungsenergie/(kJ mol^{-1})
C—O	335
C=O	707
C≡O	1072
C—S	272
C=S	573
Cl—Cl	243
Cl—F	249
Cl—I	208
F—F	155
H—Br	364
H—Cl	431
H—F	565
H—H	435
H—I	297
I—F	278

Bindung	mittlere Bindungsenergie/(kJ mol^{-1})
I—I	151
N—Br	243
N—Cl	201
N—F	283
N—H	389
N—N	159
N=N	418
N≡N	941
N—O	201
N=O	607
O—Br	201
O—Cl	205
O—F	184
O—H	463
O—I	201

Bindung	mittlere Bindungsenergie/(kJ mol^{-1})
O—O	138
O=O	494
P—Cl	326
P—H	318
S—Br	217
S—Cl	276
S—F	285
S—H	339
S—S	213
Si—Cl	301
Si—C	381
Si—F	565
Si—H	323
Si—O	368
Si—Si	226

Anhang E: Lösungen zu den Übungsaufgaben

Die Lösungswege finden Sie im Internet unter http://www.thieme.de/mortimer. Ihren Zugangscode finden Sie im Innenteil des hinteren Umschlags.

Versuchen Sie jedoch, die Aufgaben zu lösen, *bevor* Sie den Lösungsweg nachschauen. Wenn Sie gleich dort nachsehen, bekommen Sie das Gefühl, alles verstanden zu haben, und trotzdem haben Sie eventuell nicht gelernt, den Lösungsweg selbständig zu finden.

1 Einleitung

1.1
a. Lösung
b. Gemenge
c. Aerosol
d. Lösung
e. Emulsion in Lösung
f. Emulsion
g. Aerosol
h. Suspension
i. Lösung
j. (feste) Lösung

Die Lösungen sind homogen

1.2
a. Kristallisation durch Eindampfen der Lösung oder Zusatz einer mit Wasser mischbaren Flüssigkeit, in der Natriumhydroxid unlöslich ist.
b. Grobe Teilchen: Filtrieren. Feine Teilchen: elektrostatisch.
c. Filtrieren oder Zentrifugieren.
d. Extraktion mit Benzin, Trennung im Scheidetrichter und Kristallisation durch Eindampfen.
e. Extraktion mit Aceton und Säulen- oder Dünnschichtchromatographie.
f. Zentrifugieren.
g. Schmelzen des Schwefels und Sedimentieren, Zentrifugieren oder Filtrieren. Oder Extraktion mit einem Lösungsmittel.
h. Lösen in einem Lösungsmittel, dann Säulenchromatographie.
i. (Fraktionierte) Destillation.
j. Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie oder Gaschromatographie.
k. Kristallisation von Kaliumnitrat durch Abkühlen der Lösung, Kristallisation von Kochsalz durch Verdampfen von Wasser bei höherer Temperatur.

1.3
a. 3
b. 3
c. 1
d. 5
e. 4
f. 8

1.4
a. 14,5
b. 11,200
c. $1{,}94 \cdot 10^3$
d. 0,00019
e. $1{,}1 \cdot 10^4$
f. $2{,}26 \cdot 10^{26}$
g. $1{,}72 \cdot 10^9$
h. 71,8

1.5 Mittelwert 26,519, $\sigma = 0{,}012$

1.6 Mittelwert 26,498, $\sigma = 0{,}003$. Diese Messung ist präziser als die in Aufgabe 1.5. Die Abweichung der Mittelwerte beruht auf einem systematischen Fehler (stand eine Waage schief?).

Der Mittelwert aller Messungen, 26,509, $\sigma = 0{,}014$, ist als der wahrscheinlichste Wert anzusehen solange die Ursache des systematischen Fehlers nicht geklärt ist.

1.7 Labor 1 hat die präziseren Daten. Welche Werte eher richtig sind, lässt sich daraus jedoch nicht ableiten, da nicht bekannt ist, ob in einem der Laboratorien systematische Messfehler begangen wurden (z. B. durch schlechte Justierung). Abweichungen der Ergebnisse in der genannten Größenordnung sind durchaus typisch, auch bei gleichen Messbedingungen. Die Standardabweichungen spiegeln nur die Präzision, aber nie die tatsächlichen Fehler wider. Nimmt man 3σ als höchste akzeptable Abweichung, dann stimmen die Ergebnisse gerade noch überein.

2 Einführung in die Atomtheorie

2.1 Die Sauerstoff-Massen, die sich mit einer gegebenen Masse von Schwefel (50,0 g) verbinden, stehen im Verhältnis 50 : 75 = 2 : 3 miteinander. In der ersten Verbindung sind *zwei* Sauerstoff-Atome, in der zweiten Verbindung sind *drei* Sauerstoff-Atome mit einem Schwefel-Atom verbunden (SO_2 bzw. SO_3).

2.2 Im natürlichen Chlor sind die Isotope in einem konstanten Mengenverhältnis vermischt. Wegen der großen Zahl von Chlor-Atomen (auch in kleinen Proben) kann man mit dem Mittelwert für die Masse rechnen.

2.3
a. H^+ wird stärker abgelenkt wegen seiner kleineren Masse.
b. Ne^{2+} wird stärker abgelenkt wegen seiner höheren Ladung.

2.4
a. $9{,}56 \cdot 10^4$ C/g
b. $2{,}41 \cdot 10^4$ C/g
c. $9{,}64 \cdot 10^3$ C/g

2.5
a. Ein Tropfen kann die Ladung von mehreren Elektronen haben.
b. Die Zahlenwerte stehen im Verhältnis 2 : 3 : 5 zueinander; Division der Ladungen durch diese Zahlen ergibt $e = -1{,}6 \cdot 10^{-19}$ C.

2.6 Die α-Teilchen wurden im Mittel stärker durch die Goldfolie abgelenkt, da die Kernladung der Gold-Atome höher ist.

2.7 Der Radius des $^{27}_{13}$Al-Kerns beträgt $3{,}9 \cdot 10^{-15}$ m. Das Atom ist um den Faktor $3{,}7 \cdot 10^4$ größer als der Atomkern. Wenn das Atom auf 1 km Durchmesser vergrößert wäre, hätte der Kern einen Durchmesser von 27 mm. Der Anteil des Atomkerns am Atomvolumen beträgt $2{,}0 \cdot 10^{-12}$ %.

2.8
a. 33 Protonen und 42 Neutronen im Kern, 33 Elektronen außerhalb des Kerns.
b. $^{202}_{80}$Hg

2.9

Symbol	*Z*	*A*	Protonen	Neutronen	Elektronen
Cs	55	133	**55**	**78**	**55**
Bi	**83**	209	**83**	**126**	**83**
Ba	56	138	**56**	**82**	**56**
Sn	**50**	**120**	**50**	70	50
Kr	**36**	84	**36**	48	**36**
Sc^{3+}	**21**	**45**	**21**	24	**18**
O^{2-}	8	**16**	**8**	8	10
N^{3-}	7	**14**	7	7	10

2.10 51,88 % $^{107}_{47}Ag$ und 48,12 % $^{109}_{47}Ag$
2.11 99,75 % $^{51}_{23}V$ und 0,25 % $^{50}_{23}V$
2.12 A_r = 69,72 (Gallium)
2.13 A_r = 20,179 (Neon)

3 Stöchiometrie Teil I: Chemische Formeln

3.1 SO_3: Molekül
SO_3^{2-}: mehratomiges Anion
K^+: einatomiges Kation
Ca^{2+}: einatomiges Kation
NH_4^+: mehratomiges Kation
O_2^{2-}: mehratomiges Anion
OH^-: mehratomiges Anion

3.2 a. $MgCl_2$ b. $MgSO_4$ c. Mg_3N_2

3.3 a. AlF_3 b. Al_2O_3 c. $AlPO_4$

3.4 a. K_2SO_4 b. $CaSO_4$ c. $Fe_2(SO_4)_3$

3.5 a. B_3H_5 e. HPO_3
b. C_5H_9 f. FeC_4O_4
c. SF_5 g. $PNCl_2$
d. I_2O_5

3.6 a. $n(H_2)$ = 37,2 mol; $2{,}24 \cdot 10^{25}$ Moleküle H_2
b. $n(H_2O)$ = 4,16 mol; $2{,}51 \cdot 10^{24}$ Moleküle H_2O
c. $n(H_2SO_4)$ = 0,765 mol; $4{,}61 \cdot 10^{23}$ Moleküle H_2SO_4
d. $n(Cl_2)$ = 1,06 mol; $6{,}37 \cdot 10^{23}$ Moleküle Cl_2
e. $n(HCl)$ = 2,06 mol; $1{,}24 \cdot 10^{24}$ Moleküle HCl
f. $n(CCl_4)$ = 0,488 mol; $2{,}94 \cdot 10^{23}$ Moleküle CCl_4

3.7 a. $4{,}48 \cdot 10^{25}$ d. $1{,}27 \cdot 10^{24}$
b. $7{,}53 \cdot 10^{24}$ e. $2{,}48 \cdot 10^{24}$
c. $3{,}23 \cdot 10^{24}$ f. $1{,}47 \cdot 10^{24}$

3.8 a. $m(O_2)$ = 0,0159 g b. $m(O_2)$ = 0,0960 g

3.9 $9{,}786 \cdot 10^{-23}$ g

3.10 A_r = 126,9 (Iod)

3.11 a. $n(Pt)$ = 4,6134 mol; $n(Ir)$ = 0,52025 mol
b. $2{,}7782 \cdot 10^{24}$ Atome Pt; $3{,}1330 \cdot 10^{23}$ Atome Ir

3.12 7,27 Ag-Atome pro Cu-Atom

3.13 a. $1{,}9927 \cdot 10^{-23}$ g/Atom ^{12}C
b. $1{,}661 \cdot 10^{-24}$ g/u

3.14 96 485 C/mol

3.15 a. Ja; die Entfernung Sonne-Erde könnte $2{,}81 \cdot 10^{10}$mal überbrückt werden.
b. Der Reis müsste 312 m hoch gestapelt werden.

3.16 $CaSO_4$ (23,6 % S) < $Na_2S_2O_3$ (40,6 % S) < SO_2 (50,1 % S) < H_2S (94,1 % S).

3.17 a. 60,90 % As c. 39,17 % O
b. 85,38 % Ce d. 20,53 % Cr

3.18 $m(Pb)$ = 9,35 kg

3.19 $m(Mn)$ = 10,3 kg

3.20 $m(P)$ = 3,380 g; $m(O)$ = 2,620 g

3.21 $m(S)$ = 2,375 g; $m(Cl)$ = 2,625 g

3.22 81,8 % C; 6,09 % H; 12,1 % O

3.23 59,98 % C; 8,08 % H

3.24 79,62 % Fe_2O_3

3.25 2,32 % S

3.26 a. $S_4N_4H_4$ d. NO_2
b. P_2F_4 e. $C_6N_3H_6$
c. C_5H_{10} f. $H_2C_2O_4$

3.27 a. CaC_2O_4 d. $C_9H_8O_4$
b. $Na_2H_8B_4O_{11}$ e. $C_8H_8O_3$
c. $C_7H_{14}O$ f. $C_4H_4N_2O_3$

3.28 a. $C_7H_5O_3SN$ b. $C_{27}H_{46}O$

3.29 a. $n(C)$ = 0,1800 mol; $n(H)$ = 0,4800 mol; $n(N)$ = 0,0600 mol
b. C_3H_8N
c. m = 3,486 g

3.30 M(Hämoglobin) = $6{,}53 \cdot 10^4$ g/mol

3.31 x = 7

3.32 $CrCl_2$

3.33 A_r(X) = 6,944 (Lithium)

4 Stöchiometrie Teil II: Chemische Reaktionsgleichungen

4.1 a. $2\,Al + 6\,HCl \rightarrow 2\,AlCl_3 + 3\,H_2$
b. $Cu_2S + 2\,Cu_2O \rightarrow 6\,Cu + SO_2$
c. $2\,WC + 5\,O_2 \rightarrow 2\,WO_3 + 2\,CO_2$
d. $Al_4C_3 + 12\,H_2O \rightarrow 4\,Al(OH)_3 + 3\,CH_4$
e. $TiCl_4 + 2\,H_2O \rightarrow TiO_2 + 4\,HCl$
f. $4\,NH_3 + 3\,O_2 \rightarrow 2\,N_2 + 6\,H_2O$
g. $Ba_3N_2 + 6\,H_2O \rightarrow 3\,Ba(OH)_2 + 2\,NH_3$
h. $B_2O_3 + 3\,C + 3\,Cl_2 \rightarrow 2\,BCl_3 + 3\,CO$

4.2 a. $C_6H_{12} + 9\,O_2 \rightarrow 6\,CO_2 + 6\,H_2O$
b. $C_7H_8 + 9\,O_2 \rightarrow 7\,CO_2 + 4\,H_2O$
c. $2\,C_8H_{18} + 25\,O_2 \rightarrow 16\,CO_2 + 18\,H_2O$
d. $C_3H_8 + 5\,O_2 \rightarrow 3\,CO_2 + 4\,H_2O$
e. $C_4H_4S + 6\,O_2 \rightarrow 4\,CO_2 + 2\,H_2O + SO_2$
f. $4\,C_5H_5N + 25\,O_2 \rightarrow 20\,CO_2 + 10\,H_2O + 2\,N_2$
g. $4\,C_6H_7N + 31\,O_2 \rightarrow 24\,CO_2 + 14\,H_2O + 2\,N_2$
h. $4\,C_3H_3NS + 19\,O_2 \rightarrow 12\,CO_2 + 6\,H_2O + 2\,N_2 + 4\,SO_2$

4.3 a. $2\,NaN_3(s) \rightarrow 2\,Na(l) + 3\,N_2(g)$
b. $n(NaN_3)$ = 0,667 mol
c. $m(N_2)$ = 1,62 g
d. $m(Na)$ = 0,958 g

4.4 $m(NaNH_2)$ = 60,0 g; $m(N_2O)$ = 33,8 g

4.5 a. $P_4O_{10}(s) + 6\,PCl_5(s) \rightarrow 10\,POCl_3(l)$
b. $n(POCl_3)$ = 1,667 mol
c. $m(PCl_5)$ = 9,78 g
d. $m(P_4O_{10})$ = 1,70 g

4.6 $m(HI) = 4{,}66\ g$

4.7 a. $m(NH_4NCS) = 6{,}71\ g$
b. $m(OF_2) = 1{,}69\ g$
c. $m(SF_4) = 2{,}10\ g$
d. $m(B_2H_6) = 0{,}930\ g$

4.8 a. 35,1 %; b. 62,5 %

4.9 75,0 % CaC_2

4.10 34,1 % $CaCO_3$

4.11 44,8 % C_2H_6

4.12 a. $c(NaOH) = 0{,}400\ mol/L$
b. $c(NaCl) = 0{,}148\ mol/L$
c. $c(AgNO_3) = 0{,}168\ mol/L$
d. $c(HNO_3) = 6{,}00\ mol/L$
e. $c(KMnO_4) = 0{,}0206\ mol/L$

4.13 a. $n(Ba(OH)_2) = 0{,}0600\ mol$
b. $n(H_2SO_4) = 0{,}150\ mol$
c. $n(NaCl) = 0{,}0250\ mol$

4.14 a. $m(KMnO_4) = 1{,}580\ g$
b. $m(KOH) = 168{,}3\ g$
c. $m(BaCl_2) = 1{,}041\ g$

4.15 a. $V(CH_3CO_2H) = 50{,}0\ mL$
b. $V(HNO_3) = 47{,}5\ mL$
c. $V(H_2SO_4) = 2{,}50\ mL$

4.16 $V(KOH) = 42{,}0\ mL$

4.17 $c(H_2C_2O_4) = 0{,}165\ mol/L$

4.18 $c(Na_2CrO_4) = 0{,}1260\ mol/L$

4.19 $c(BaCl_2) = 0{,}130\ mol/L$

4.20 $V(Na_2S_2O_3) = 27{,}30\ mL$

4.21 $m(Fe) = 36{,}3\ g$

4.22 $m(S) = 1{,}202\ g$

4.23 42,0 % NaCl

5 Energieumsatz bei chemischen Reaktionen

5.1 1,36 kJ/K

5.2 18,8 kJ

5.3 2,46 J g^{-1} K^{-1}

5.4 0,451 J g^{-1} K^{-1}

5.5 144 J

5.6 26,74 °C

5.7 873 kJ mol^{-1}

5.8 2749 kJ mol^{-1}

5.9 2,24 kJ/K

5.10 $\Delta H = -125{,}0$ kJ/mol

5.11 $\Delta U = -111{,}7$ kJ/mol

5.12 $C_6H_6(l) + \frac{15}{2}\ O_2(g) \rightarrow 6\ CO_2(g) + 3\ H_2O(l)$
$\Delta H = -3268$ kJ/mol

5.13 −19,4 kJ

5.14 −69,1 kJ. Die Reaktion ist exotherm

5.15 763 kJ müssen zugeführt werden

5.16 $\Delta H = 50{,}0$ kJ/mol

5.17 $\Delta H = -300{,}1$ kJ/mol

5.18 $\Delta H = -1376{,}0$ kJ/mol

5.19 $\Delta H = -1081{,}6$ kJ/mol

5.20 a. $Ag(s) + \frac{1}{2}Cl_2(g) \rightarrow AgCl(s)$ $\Delta H_f^0 = -127$ kJ/mol
b. $\frac{1}{2}\ N_2(g) + O_2(g) \rightarrow NO_2(g)$ $\Delta H_f^0 = +33{,}8$ kJ/mol
c. $Ca(s) + C(Graphit) + \frac{3}{2}\ O_2(g) \rightarrow CaCO_3(s)$
$\Delta H_f^0 = -1206{,}9$ kJ/mol
d. $C(Graphit) + 2\ S(s) \rightarrow CS_2(l)$ $\Delta H_f^0 = +87{,}9$ kJ/mol

5.21 a. $\Delta H^0 = -1125{,}2$ kJ/mol
b. $\Delta H^0 = 96{,}8$ kJ/mol
c. $\Delta H^0 = -1212$ kJ/mol
d. $\Delta H^0 = -726{,}7$ kJ/(mol Methanol)

5.22 $\Delta H_f^0 = +50{,}6$ kJ/mol

5.23 $\Delta H_f^0 = -351{,}5$ kJ/mol

5.24 $\Delta H_f^0 = -270$ kJ/mol im Vergleich zu −269 kJ/mol gemäß Tab. 5.1, S. 66

5.25 +132 kJ/mol

5.26 a. $\Delta H = -121$ kJ/mol
b. $\Delta H = -120$ kJ/mol
c. $\Delta H = -150$ kJ/mol

5.27 $\Delta H^0 = -159$ kJ/mol

6 Die Elektronenstruktur der Atome

6.1 Radiowellen, Mikrowellen, Infrarotstrahlung, gelbes Licht, blaues Licht, Röntgenstrahlen.

6.2 a. $5{,}00 \cdot 10^{20}$ Hz; $3{,}31 \cdot 10^{-13}$ J
b. $1{,}20 \cdot 10^{10}$ Hz; $7{,}95 \cdot 10^{-24}$ J
c. $5{,}13 \cdot 10^{14}$ Hz; $3{,}40 \cdot 10^{-19}$ J

6.3 a. 52,5 µm; $3{,}78 \cdot 10^{-21}$ J
b. 525 nm; $3{,}78 \cdot 10^{-19}$ J

6.4 a. 500 nm b. Ja

6.5 a. $7{,}70 \cdot 10^{-19}$ J b. $2{,}24 \cdot 10^{-19}$ J

6.6 377 Photonen

6.7 0,286 mJ

6.8 a. 93,75 nm b. 1282 nm c. 121,5 nm

6.9 a. $n = 5 \rightarrow n = 2$ b. $n = 10 \rightarrow n = 2$

6.10 Von $n_1 = \infty$ bis $n_1 = 6$ nach $n_2 = 5$

6.11 a. $Z = 13$, Al b. $Z = 29$, Cu

6.12 0,14 nm

6.13 $\lambda = 80{,}7$ pm

6.14 $7{,}27 \cdot 10^6$ m/s

6.15 a. $5{,}28 \cdot 10^{-21}$ m/s b. 31,6 nm

6.16 Eine kugelförmige *s*-Unterschale, eine Unterschale aus drei hantelförmigen *p*-Orbitalen, eine Unterschale aus fünf *d*-Orbitalen und eine Unterschale aus sieben *f*-Orbitalen.

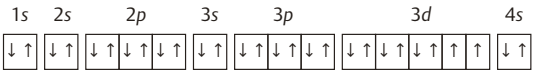
6.17

Elektron	n	l	m	s
1	1	0	0	$+\frac{1}{2}$
2	1	0	0	$-\frac{1}{2}$
3	2	0	0	$+\frac{1}{2}$
4	2	0	0	$-\frac{1}{2}$
5	2	1	+1	$+\frac{1}{2}$
6	2	1	0	$+\frac{1}{2}$
7	2	1	−1	$+\frac{1}{2}$

6.18 a. 32 d. unmöglich
b. unmöglich e. 2
c. 2 f. 6

6.19 a. 15 Elektronen mit $l = 1$
b. 15 Elektronen mit $m = 0$

6.20



$_{28}$Ni: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$

6.21 a. $_{17}$Cl c. $_{61}$Pm
b. $_{24}$Cr d. $_{36}$Kr

6.22 a. 1, paramagnetisch c. 5, paramagnetisch
b. 6, paramagnetisch d. 0, diamagnetisch

6.23 a. $_{56}$Ba: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^2$
b. $_{82}$Pb: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^2$
c. $_{39}$Y: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^1 5s^2$
d. $_{54}$Xe: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$

6.24 a. As b. Ca, Zn c. B, F

7 Eigenschaften der Atome und die Ionenbindung

7.1 a. P d. Si g. Ba
b. Sb e. Na h. Cs
c. Ga f. Al i. Ga

7.2 75 pm

7.3 a. 202 pm d. 147 pm
b. 143 pm e. 240 pm
c. 146 pm f. 231 pm

7.4 Sb···Cl 375 pm; Sb···S 380 pm; Cl···S 355 pm; S···S 360 pm

7.5 a. Ar d. Sr f. As
b. Ar e. Ba g. Xe
c. S

7.6 K hat ein Elektron, Ca zwei Elektronen in der vierten Schale. Beim K müsste das zweite Elektron aus der dritten Schale aus einer Edelgaskonfiguration genommen werden.

7.7 +522 kJ/mol

7.8 –669 kJ/mol

7.9 –3514 kJ/mol

7.10 a. CaS d. SrSe
b. RbF e. Na_2O
c. CaO

7.11 NaBr < Na_2S < MgS. Die Gitterenergie von Na_2S ist größer als die von NaBr wegen der höheren Ionenladung und des kleineren Ionenradius des S^{2-}-Ions verglichen zum Br^--Ion. Das Mg^{2+}-Ion ist kleiner und höher geladen als das Na^+-Ion, daher hat MgS eine höhere Gitterenergie als Na_2S.

7.12 a. Cu^+: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$
b. Cr^{3+}: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3$
c. Cl^-: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
d. Cs^+: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$
e. Cd^{2+}: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10}$
f. Co^{2+}: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7$
g. La^{3+}: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$

7.13 0; 3; 0; 0; 0; 3; 0. Paramagnetisch: Cr^{3+}, Co^{2+}

7.14 a. H^-, Li^+, Be^{2+} e. und f.
b. Se^{2-}, Rb^+, Sr^{2+}, Y^{3+} Cl^-, S^{2-}, P^{3-}, Ca^{2+}, Sc^{3+}
c. Tl^+, Pb^{2+}, Bi^{3+} g. Ag^+, In^{3+}
d. Hg^{2+}, Tl^{3+}

7.15 s^2: Be^{2+}; s^2p^6: Al^{3+}, Ba^{2+}, Br^-; d^{10}: Ag^+, Au^+, Cd^{2+}; $d^{10}s^2$: As^{3+}, Bi^{3+}, Ga^+

7.16 NaCl, $CaCl_2$, $AlCl_3$; Na_2O, CaO, Al_2O_3; Na_3N; Ca_3N_2, AlN; Na_3PO_4, $Ca_3(PO_4)_2$, $AlPO_4$

7.17 a. Te^{2-} c. Tl^+ e. Te^{2-}
b. Tl^+ d. N^{3-} f. Sr^{2+}

7.18 a. $NH_4CH_3CO_2$ f. $Pb(NO_3)_2$
b. $Al_2(SO_4)_3$ g. $Ni_3(PO_4)_2$
c. Co_2S_3 h. Li_2O
d. $BaCO_3$ i. $Fe_2(SO_4)_3$
e. K_3AsO_4

7.19 a. Calciumsulfit e. Magnesiumhydroxid
b. Silberchlorat f. Blei(II)-chromat
c. Zinn(II)-nitrat g. Nickel(II)-cyanid
d. Cadmiumiodid

8 Die kovalente Bindung

8.1 a. HgI_2 d. CuI_2 g. MgS
b. Fe_2O_3 e. $SbBr_3$ h. $ScCl_3$
c. CdSe f. BeO i. $BiCl_3$

8.2 11,6 % Ionencharakter der HBr-Bindung

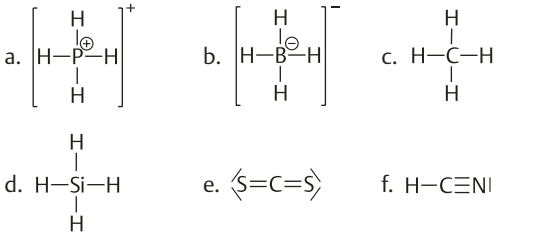
8.3 5,5 % Ionencharakter der BrCl-Bindung

8.4 Kovalent unpolar: C—S (0). Schwach polar: N—Cl (0,2); C—H (0,4); C—I (0,1); C—N (0,4). Mittlere Polarität: B—Br (1,0); C—O (0,8); Bi—Br (1,0). Stark polar: Be—Br (1,4); Al—Cl (1,6). Ionisch: Ba—Br (2,1); Rb—Br (2,2); Ca—N (2,0). Die Elektronegativitätsdifferenzen stehen in Klammern.

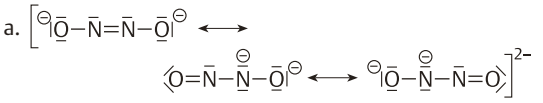
8.5 a. Cl—O (0,2) < C—O (0,8) < Ca—O (2,4) < Cs—O (2,6)
b. C—I (0,1) < Cl—I (0,5) < Ca—I (1,7) < Cs—I (1,9)
c. C—H (0,4) < Cl—H (1,0) < Ca—H (1,2) < Cs—H (1,4)
d. N—Cl (0,2) < N—S (0,4) = N—O (0,4) < S—Cl (0,6)
Die Elektronegativitätsdifferenzen stehen in Klammern.

8.6 a. P—I (0,5; I) > N—I (0,3; N)
b. N—H (0,8; N) > P—H (0)
c. N—F (1,0; F) > N—H (0,8; N)
d. N—H (0,8; N) > N—Cl (0,2; Cl)
e. N—S (0,4; N) = P—S (0,4; S)
f. P—O (1,2; O) > N—O (0,4; O)
g. C—O (0,8; O) > C—S (0)
In Klammern stehen die Elektronegativitätsdifferenzen und das jeweils partiell negativ geladene Atom.

8.7

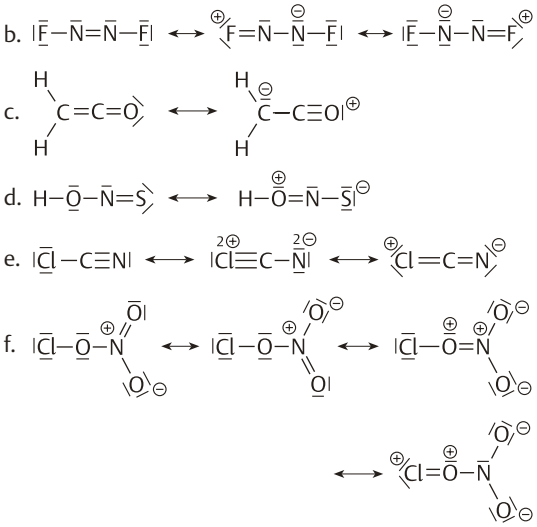


8.8

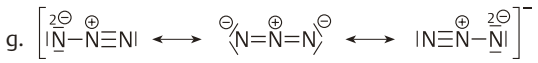


Nur die erste Grenzformel ist von Bedeutung, die anderen verletzen die Regel über benachbarte Formalladungen.

Bei **b, c, d** und **e** ist jeweils nur die erste Grenzformel von Bedeutung, bei den anderen stimmt die Ladungsverteilung nicht mit den Elektronegativitäten überein:

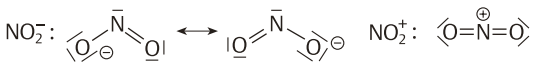


Nur die ersten beiden Grenzformeln sind von Bedeutung, bei den anderen zwei stimmen die Formalladungen nicht mit den Elektronegativitäten überein, und die Regel über benachbarte Formalladungen ist verletzt.



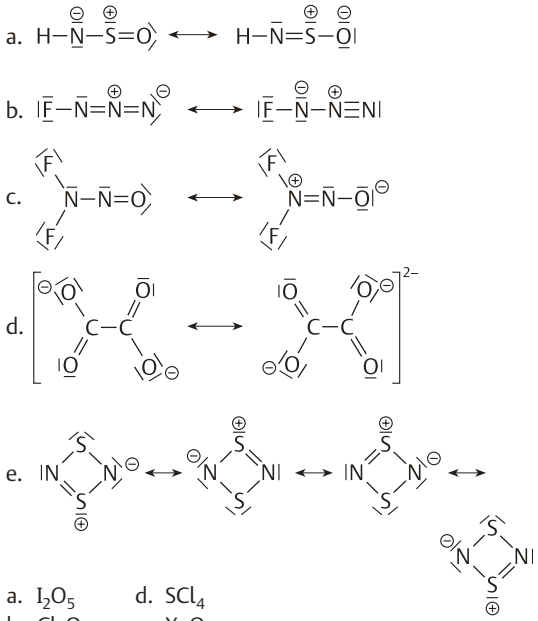
Die mittlere Grenzformel ist am wichtigsten, bei den anderen beiden hat je ein Atom eine doppelte Formalladung.

8.9



Im NO_2^--Ion ist die Bindungsordnung 1,5, im NO_2^+-Ion ist sie 2,0; Letzteres hat die kürzeren Bindungen (NO_2^+ 115 pm, NO_2^- 124 pm).

8.10



8.11

a. I_2O_5 d. SCl_4
b. Cl_2O_6 e. XeO_3
c. S_4N_4 f. AsF_5

8.12

a. Dischwefeldifluorid
b. Tetraphosphorheptasulfid
c. Iodpentafluorid
d. Stickstofftrifluorid
e. Selendioxid
f. Disauerstoffdifluorid

9 Molekülstruktur. Molekülorbitale

9.1 NCl_5 und OF_6. N kann keine fünf und O keine sechs Bindungen eingehen. Bei Atomen der zweiten Periode wird das Oktett nie überschritten.

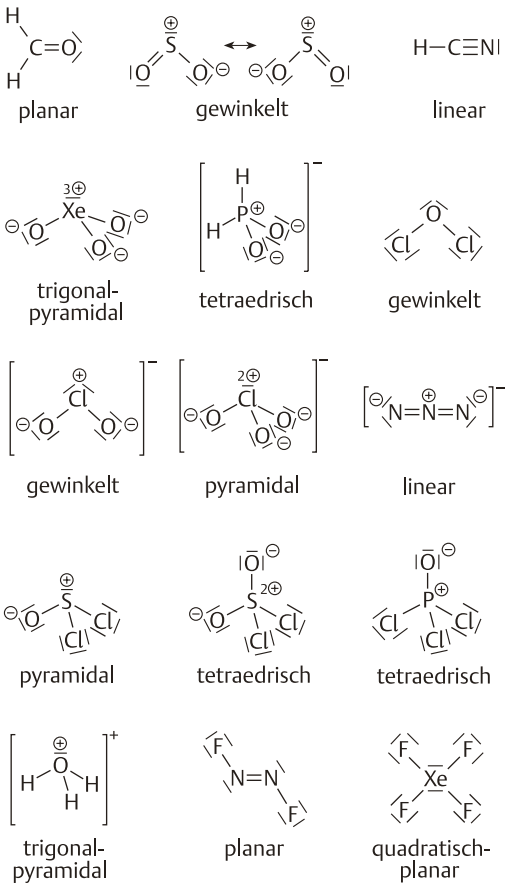
9.2

AX_2:	linear, 180°.
AX_3:	dreieckig-planar, 120°.
AX_2E:	gewinkelt, ca. 115°.
AX_4:	tetraedrisch, 109,5°.
AX_3E:	trigonal-pyramidal, ca. 107°.
AX_2E_2:	gewinkelt, ca. 104°.
AX_5:	trigonal-bipyramidal, 90° und 120°.
AX_4E:	trigonale Bipyramide, die in den equatorialen Positionen nur zwei X-Atome hat; ax—ax ca. 175°, eq—eq ca. 110°.
AX_3E_2:	T-förmig, ca. 87°. AX_2E_3: linear, 180°.
AX_6:	oktaedrisch.
AX_5E:	quadratisch-pyramidal, ax—eq ca. 85°.
AX_4E_2:	quadratisch-planar, 90° und 180°.

9.3

AsF_5: trigonal-bipyramidal
TeF_5^-: quadratisch-pyramidal
SnH_4: tetraedrisch
$CdBr_2$: linear
IF_4^-: quadratisch-planar
AsF_4^-: trigonale Bipyramide, die nur zwei F-Atome in equatorialen Positionen hat
IBr_2^-: linear
$AsCl_4^+$: tetraedrisch
$SbCl_6^-$: oktaedrisch
XeF_5^+: quadratisch-pyramidal
AsH_3: trigonal-pyramidal
SCl_2: gewinkelt
SeF_3^+: trigonal-pyramidal
XeF_3^+: T-förmig

9.4



9.5 Bei allen genannten Verbindungen ist die Oktett-Regel nicht erfüllt.

9.6 Der Cl—C—Cl-Winkel ist größer; durch die geringere Elektronegativität der Chlor-Atome ist die Ladungsdichte in C—Cl-Bindungen näher am C-Atom als in C—F-Bindungen.

9.7 $CCl_4 > NCl_3 > OCl_2$ bedingt durch die zunehmende Abstoßung der einsamen Elektronenpaare.

9.8 BeF_2: linear, *sp*. BeF_3^-: dreieckig-planar, sp^2. BeF_4^{2-}: tetraedrisch, sp^3. AsF_5: trigonal-bipyramidal, sp^2-hypervalent. IF_6^+: oktaedrisch, ohne Hybridisierung hypervalent.

9.9 Von vier sp^3-Hybridorbitalen haben zwei einen höheren *s*-Anteil und zwei einen höheren *p*-Anteil. Je geringer der *s*-Anteil bei den Orbitalen der Bindungen ist, desto näher liegen die Winkel bei 90°. Bei H_2Te muss man reine *p*-Orbitale für die Bindungen annehmen, womit die leichte Unterschreitung von 90° allerdings nicht erklärt ist.

9.10 Eine „Umhybridisierung" suggeriert, dass dies ein bei der Reaktion ablaufender Prozess sei. Es ändert sich aber nur die Mischung von *s*- und *p*-Orbitalen bei der mathematischen Erfassung der Bindungsverhältnisse.

9.11

	H_2	H_2^+	HHe	He_2	He_2^+
σ^*1s	—	—	↑	↓↑	↑
$\sigma 1s$	↓↑	↑	↓↑	↓↑	↓↑
Bindungs-Ordnung:	1	0,5	0,5	0	0,5

9.12 MO-Diagramm wie für N_2, nachstehend (Aufgabe 9.13); Bindungsordnung 3.

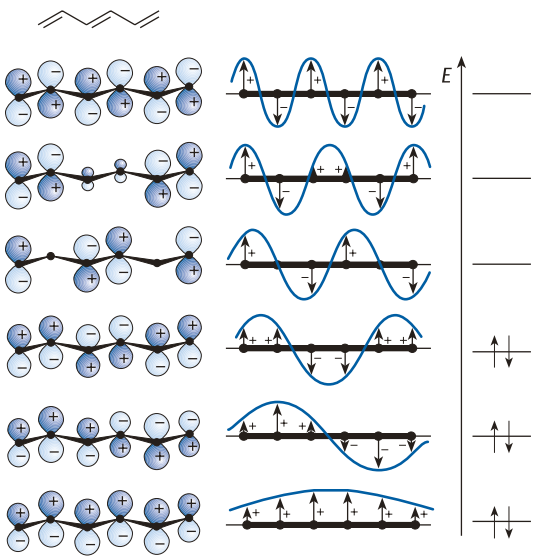
9.13

	N_2	N_2^+
σ^*2p	—	—
π^*2p	— —	— —
$\pi 2p$	↓↑ ↓↑	↓↑ ↑
$\sigma 2p$	↓↑	↓↑
σ^*2s	↓↑	↓↑
$\sigma 2s$	↓↑	↓↑
Bindungsordnung	3	2,5

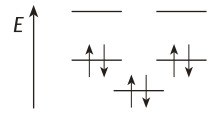
	O_2	O_2^+
σ^*2p	—	—
π^*2p	↑ ↑	↑ —
$\pi 2p$	↓↑ ↓↑	↓↑ ↓↑
$\sigma 2p$	↓↑	↓↑
σ^*2s	↓↑	↓↑
$\sigma 2s$	↓↑	↓↑
Bindungsordnung	2	2,5

9.14 a. Genauso wie beim Nitrit-Ion, Abb. 9.19, S. 140.

b. Hexatrien



c. $C_5H_5^-$



9.15 In der Äquatorialebene der trigonalen Bipyramide normale 2*c*2*e*-Bindungen mit sp^2-Hybridisierung am P-Atom. Zu den beiden axialen F-Atomen 3*c*4*e*-Bindungen wie im XeF_2 (Abb. 9.24, S. 145).

9.16 Die Anregung eines Elektrons auf ein höheres Energieniveau innerhalb eines Bandes erfordert nur wenig Energie, da die Niveaus sehr eng beieinander liegen. Außerdem ist die Anregung mit sehr vielen verschiedenen Anregungsenergien möglich. Dadurch kann Licht über einen größeren Bereich von Wellenlängen absorbiert werden. Wenn die angeregten Elektronen auf ein energieärmeres Niveau zurückkehren, wird Licht emittiert. Auf solche Elektronenanregungen und -emissionen ist der metallische Glanz zurückzuführen. Wegen der leichten Anregbarkeit können die Elektronen leicht von einem Orbital auf ein anderes wechseln und sind deshalb frei beweglich. Das erklärt die elektrische Leitfähigkeit und die Wärmeleitfähigkeit. Bei der Absorption von Wärme nehmen die Elektronen kinetische Energie auf, die schnell durch das Metall befördert wird.

9.17 Beim Erwärmen eines Metalls werden die Schwingungen der Metall-Atome heftiger und behindern die freie Beweglichkeit der Elektronen. Beim Erwärmen eines Halbleiters werden mehr Elektronen in das Leitfähigkeitsband angeregt, so dass mehr Ladungsträger zur Verfügung stehen.

9.18 Ja

9.19 Wenn etwas mehr Ga als As vorhanden ist, liegt ein *p*-Leiter vor, mit einem geringen Überschuss von As ein *n*-Leiter.

10 Gase

10.1 a. 520 mL b. 104 kPa c. 208 kPa

10.2 a. 2,04 L b. 3,51 L c. –111 °C d. 82 °C

10.3 a. 1,70 bar c. $5{,}86 \cdot 10^3$ K
b. 3,45 bar d. –78 °C

10.4 Um 0,92 mL/°C

10.5 0,75 Pa = 0,0075 mbar = 7,5 µbar

10.6

p	*V*	*n*	*T*
2,00 bar	23,3 L	1,50 mol	100 °C
60,0 kPa	1,00 L	0,0722 mol	100 K
445 kPa	50,0 mL	10,5 mmol	255 K
6,02 MPa	1,25 L	2,60 mol	75 °C
500 mbar	39,2 L	0,600 mol	120 °C
0,150 MPa	3,52 m^3	191 mol	60 °C
263 Pa	1075 L	34,0 mmol	1,00 kK

10.7 180 mL

10.8 a. 1,30 L b. 319 L c. 534 mL

10.9 a. T_2 = 619 K b. p_2 = 49,6 kPa c. V_2 = 1,94 L

10.10 $V(N_2O)$ = 254 mL

10.11 $V(O_2)$ = 23,5 L

10.12 $m(Cl_2)$ = 0,250 g

10.13 $\rho(CH_4)$ = 0,969 g/L

10.14 $\rho(SO_2)$ = 1,55 g/L

10.15 p(Ar) = 54,7 kPa

10.16 M = 20,2 g/mol (Neon)

10.17 M = 30,1 g/mol (C_2H_6)

10.18 $V(CH_4)$ = 15,0 L; $V(O_2)$ = 22,5 L; $V(NH_3)$ = 15,0 L; $V(H_2O, g)$ = 45,0 L

10.19 $4\,NH_3(g) + 5\,O_2(g) \rightarrow 4\,NO(g) + 6\,H_2O(g)$
V(NO) = 12,8 L

10.20 $V(NH_3)$ = 0,100 L; $V(N_2)$ = 0,400 L; V(HCl) = 2,400 L

10.21 $4\,NH_3(g) + 3\,F_2(g) \rightarrow NF_3(g) + 3\,NH_4F(s)$
$V(NH_3)$ = 307,6 mL; $V(F_2)$ = 230,7 mL

10.22 $\rho(N_2O) = 44{,}0\ g \cdot mol^{-1}/(22{,}4\ L \cdot mol^{-1}) = 1{,}96\ g/L$
$\rho(SF_6) = 146\ g \cdot mol^{-1}/(22{,}4\ L \cdot mol^{-1}) = 6{,}52\ g/L$

10.23 a. $M = 5{,}710\ g \cdot L^{-1} \cdot 22{,}4\ L \cdot mol^{-1} = 128\ g/mol$
b. $M = 0{,}901\ g \cdot L^{-1} \cdot 22{,}4\ L \cdot mol^{-1} = 20{,}2\ g/mol$

10.24 a. $3{,}9 \cdot 10^{-5}$ mol/m^3;
b. $p(SO_2)$ = 0,095 Pa

10.25 a. $CaH_2(s) + 2\,H_2O(l) \rightarrow Ca(OH)_2(aq) + 2\,H_2(g)$
b. $m(CaH_2)$ = 2,82 g

10.26 a. $Ca(s) + 2\,H_2O(l) \rightarrow H_2(g) + Ca(OH)_2(aq)$
b. m(Ca) = 5,36 g; es wird fast doppelt so viel Ca wie CaH_2 in Aufgabe 10.25 benötigt

10.27 a. $Al_4C_3(s) + 12\,H_2O(l) \rightarrow 3\,CH_4(g) + 4\,Al(OH)_3(s)$
b. $V(CH_4)$ = 0,170 L

10.28 $m(NF_3)$ = 0,264 g

10.29 a. 5,36 mmol unbekannte Verbindung
$n(O_2)$ = 40,2 mmol
$n(CO_2)$ = 26,8 mmol
$n(H_2O)$ = 26,8 mmol
b. Division dieser Zahlen durch die kleinste von ihnen ergibt das Stoffmengenverhältnis 1 : 7,5 : 5 : 5 oder 2 : 15 : 10 : 10
c. $2\,C_5H_{10}(g) + 15\,O_2(g) \rightarrow 10\,CO_2(g) + 10\,H_2O(l)$

10.30 69,5 % Al

10.31 $p(O_2)$ = 28,0 kPa; $p(N_2)$ = 32,0 kPa

10.32 a. $x(CH_4)$ = 0,577; $x(C_2H_6)$ = 0,423
b. n = 0,148 mol
c. $m(CH_4)$ = 1,37 g; $m(C_2H_6)$ = 1,88 g

10.33 V = 596 mL

10.34 p = 518 mbar = 51,8 kPa

10.35 a. 298 m/s b. 667 m/s c. 607 m/s

10.36 Bei 471 K

10.37 Die Effusionsgeschwindigkeit von N_2O ist 0,798mal die von N_2

10.38 M(X) = 80,9 g/mol (das Gas ist HBr)

10.39 M(Z) = 58,1 g/mol (das Gas ist C_4H_{10})

10.40 a. 1,29 g/L;
b. M = 64,1 g/mol (das Gas ist SO_2)

10.41 0,900 g/L

10.42 a. 2271 kPa
b. 2207 kPa
c. 227,1 kPa (ideales Gas) bzw. 225,7 kPa (Van-der-Waals-Gleichung)
d. 3327 kPa (ideales Gas) bzw. 3298 kPa (Van-der-Waals-Gleichung)
e. Nach der Van-der-Waals-Gleichung ergibt sich ein geringerer Druck, bedingt durch die intermolekularen Anziehungskräfte. Bei dem größeren Volumen ist der Effekt geringer, weil die Moleküle im Mittel weiter voneinander entfernt sind und die Anziehungs-

kräfte sich weniger auswirken. Ebenso ist der Effekt bei höherer Temperatur geringer, da bei den höheren Molekulargeschwindigkeiten die Anziehungskräfte weniger Einfluss haben.

10.43 993 Luftballons

10.44 11,9 kg

10.45 V = 465 mL

10.46 C_6H_{14}

10.47 a. n = 1,628 mol
b. $n(N_2O_4)$ = 0,372 mol. $n(NO_2)$ = 1,256 mol
c. $x(N_2O_4)$ = 0,228; $x(NO_2)$ = 0,772
d. $p(N_2O_4)$ = 23,1 kPa; $p(NO_2)$ = 78,2 kPa

11 Flüssigkeiten

11.1 a. OF_2 ist gewinkelt, BeF_2 linear
b. PF_3 ist pyramidal, BF_3 ist dreieckig-planar

11.2 $HgCl_2$, BF_3, CH_4, PF_5, XeF_2, SF_6, XeF_4

11.3 Die Moleküle sind linear. Im O=C=O kompensieren sich die Dipolmomente der beiden Bindungen, im O=C=S nicht. S=C=S hat kein Dipolmoment.

11.4 $|\overset{\ominus}{\underline{\underline{C}}}\equiv\overset{\oplus}{O}|$. Die Formalladungen sind genau entgegengesetzt zur Wirkung der Elektronegativität.

11.5 Das PF_3-Molekül ist pyramidal, das PF_5-Molekül ist trigonal-bipyramidal. Im PF_5 kompensieren sich die Dipolmomente der Bindungen.

11.6 Die Schmelzpunkte nehmen mit der Größe der Atome zu. Zunahme der Atomgröße bedeutet leichtere Polarisierbarkeit der Elektronenwolke und damit stärkere Wirkung der London-Kräfte.

11.7 Im HF_2^- ist eine Wasserstoff-Brücke vorhanden:
$[|\underline{\underline{F}}|\cdots\cdots H—\underline{\underline{F}}|]^-$

11.8 Das HSO_4^--Ion hat eine geringere Ladung als das SO_4^{2-}-Ion. Infolgedessen ist die Gitterenergie des Hydrogensalzes geringer. Beide Ionensorten können als Protonen-Akzeptoren wirken, das HSO_4^--Ion kann aber außerdem als Protonen-Donator wirken und somit stärker mit den Wasser-Molekülen in Wechselwirkung treten. HSO_4^--Ionen haben deshalb eine relativ hohe Hydratationsenergie, welche die Gitterenergie überwinden kann.

11.9 Beide Moleküle haben ähnliche Größe und Gestalt, die London-Kräfte sind vergleichbar. Die einsamen Elektronenpaare der NH_2-Gruppen können sich an Wasserstoff-Brücken beteiligen; bei der Verbindung mit zwei NH_2-Gruppen ist dies in stärkerem Maße der Fall.

11.10 und 11.11
Die Zustandsdiagramme entsprechen dem von CO_2 (Abb. 11.12, S. 179); die Skalen auf den Koordinatenachsen müssen verändert werden. Festes Kr hat eine höhere Dichte als flüssiges Kr.

11.12 a. Druckerhöhung bei –60 °C bewirkt ein Kondensieren von CO_2-Gas zu festem CO_2 bei etwa 500 kPa.
b. Druckerhöhung bei 0 °C bewirkt ein Kondensieren von CO_2-Gas zu flüssigem CO_2 bei etwa 4000 kPa.
c. Temperaturerhöhung bei 100 kPa bewirkt Sublimation von festem CO_2 bei –78,5 °C.
d. Temperaturerhöhung bei 560 kPa bewirkt zuerst ein Schmelzen von festem CO_2 bei etwa –50 °C und dann ein Sieden bei etwa –30 °C.

11.13 Eis kann sublimiert werden. Der Druck muss unterhalb vom Druck des Tripelpunkts liegen (< 0,61 kPa).

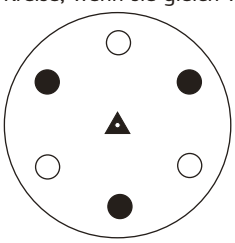
12 Feststoffe

12.1 Kovalente Bindungen bei Si, metallische Bindungskräfte bei Ba; Ionen-Anziehungen bei BaF_2, CaO und $CaCl_2$; London-Kräfte bei F_2, BF_3 und Xe; London- und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen bei PF_3 und Cl_2O.

12.2 a. BrF; die größere Elektronegativitätsdifferenz bedingt ein höheres Dipolmoment, die Atomgröße des Br bewirkt größere London-Kräfte.
b. BrCl, Begründung wie bei a)
c. CsBr, eine Ionenverbindung
d. Cs, Metalle haben meist höhere Schmelzpunkte als Nichtmetalle
e. Diamant bildet eine Raumnetzstruktur
f. $SrCl_2$, eine Ionenverbindung
g. SCl_4 hat ein Dipolmoment

12.3 H_2O: Eine zweizählige Drehachse in der Schnittlinie von zwei Siegelebenen.
NH_3: Eine dreizählige Drehachse in der Schnittlinie von drei Siegelebenen.
$B(OH)_3$: Eine dreizählige Drehachse senkrecht zu einer Spiegelebene.

12.4 Die sechs symmetrieäquivalenten Punkte sind schwarz gezeichnet, wenn sie vor der Papierebene liegen und als offene Kreise, wenn sie gleich weit dahinter liegen:



Dreizählige Inversionsachse bedeutet Drehung um 120° mit anschließender Inversion am Mittelpunkt. Sechszählige Drehspiegelachse bedeutet Drehung um 60° mit anschließender Spiegelung an der Papierebene. In beiden Fällen ergibt sich dieselbe Figur. Nach sechsmaliger Ausführung jeweils derselben Operation kommt man zur Ausgangslage zurück.

12.5 Die Cäsiumchlorid-Struktur ist kubisch-primitiv. Um innenzentriert zu sein, müsste das Atom in der Zellenmitte von der gleichen Sorte sein wie in den Zellenecken.

12.6 3,66 g/cm^3

12.7 Ag: 4 Ag-Atome pro Elementarzelle, kubisch flächenzentriert. Ta: 2 Ta-Atome pro Elementarzelle, kubisch innenzentriert.

12.8 A_r = 55,8 (Eisen)

12.9 2,07 cm Kantenlänge

12.10 r(Al) = 143 pm, ρ(Al) = 2,70 g/cm^3
r(Cr) = 124 pm, ρ(Cr) = 7,27 g/cm^3
r(In) = 162 pm in Richtung a und b, 168 pm in der Raumdiagonalen der Elementarzelle, ρ(In) = 7,36 g/cm^3.

12.11 a. 4 Na^+- und 4 Cl^--Ionen
b. a = 555 pm
c. 278 pm

12.12 a. 1 Cs^+- und 1 Cl^--Ion
b. a = 412 pm
c. 357 pm

12.13 a = 594 pm; $\rho(PbS)$ = 7,59 g/cm^3

12.14 a. 4 Zn^{2+}- und 4 S^{2-}-Ionen
b. 4,13 g/cm^3
c. 235 pm

12.15 a = 385 pm; $\rho(TlCl)$ = 6,98 g/cm^3

12.16 CsCl-Typ: SrO
NaCl-Typ: MgO, CaO, CaS, SrS
Zinkblendetyp: BeO, MgS

12.17 a. 0,5 % freie Anionenlagen
b. 8,241 g/cm^3 für den perfekten Kristall und 8,236 g/cm^3 für den nichtstöchiometrischen Kristall

13 Strukturbestimmung

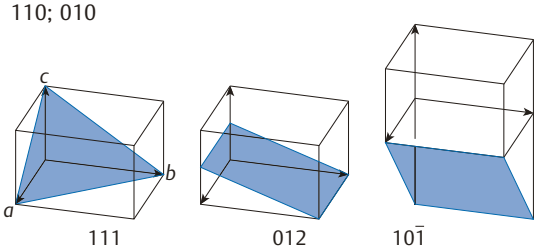
13.1 171 pm

13.2 22,2°; 49,0°; ein gebeugter Strahl dritter Ordnung kann nicht beobachtet werden ($\sin\theta > 1$).

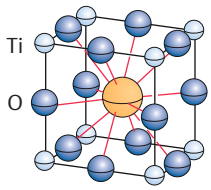
13.3 6,7°; 13,6°; 20,6°

13.4 110; 010

13.5



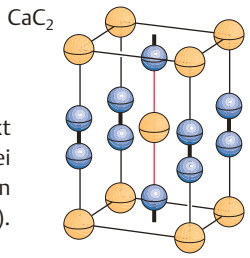
13.6 Perowskit
Ti···O 195,5 pm
Ca···O 276,5 pm
K.Z.(Ti) = 6
K.Z.(Ca) = 12



13.7 Cd—I 6 × 299 pm; I···I 3 × 420 pm, 3 × 423 pm, 6 × 425 pm.

13.8 Strukturfaktor: $F(hkl) = f_i \cos 2\pi(h + k + l) \cdot 0 + f_i \cos 2\pi(h + k + l) \cdot 0{,}5$
Wenn $(h + k + l)$ = ungerade, ist das erste Kosinus-Glied immer gleich 1, das zweite ist immer gleich –1. Bei Innenzentrierung sind die Atome in 0, 0, 0 und ½, ½, ½ gleich (gleiches f_i).

13.9 $F(100) = 0$
$F(200) = 64$
$F(110) = 64$
$F(002) = 49$
Reflex 100 ist exakt ausgelöscht (wie bei Aufgabe 13.8 wegen der Innenzentrierung).



Bei 200 und 110 liegen sämtliche Atome exakt auf den Ebenen, alle Streuwellen sind in Phase. Bei 002 hat jedes der vier C-Atome in der Zelle den gleichen Beitrag (6 · 0,380 = 2,3).
C—C 120 pm;
Ca···C 259 pm längs c
282 pm in die Zelle

13.10 Gemessene chemische Verschiebungen in ppm; s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, dd = Dublett von Dubletts, dt = Dublett von Tripletts, dtq = Dublett von Tripletts von Quartetts.

	^{1}H		^{13}C	
a.	CH_3	1,2 s	CH_3	27,0 q
			C	38,7 s
	OH	11,5 s	COOH	185,9 s
b.	C**H**H	6,2 dd	CH_2	137,5 dd
	CH**H**	6,1 dd	CH	107,8 d
	CH	5,7 dd	CN	117,1 s
c.	CH_3	1,7 t	CH_3	19,0 q
	CH_2	3,4 q	CH_2Cl	26,9 t
d.	CH_3	1,0 s	CH_3	22,1 q
			C	27,2 s
	CH_2	2,2 s	CH_2	16,5 t
			—C≡	84,6 s
	CH	1,9 s	CH	68,0 d
e.	CH_3	1,0 t	CH_3	9,2 q
	CH_2	1,7 dtq	CH_2	23,6 dt
	CH_2F	4,3 dt	CH_2F	85,2 dt
	Dubletts wegen ^{19}F; bei CH_2 geringe Aufspaltung			
f.	CH_3	1,7 s	$(CH_3)_2$	25,7 q und 17,3 q
	CH_3	1,6 s	C	132,0 s
	CH	5,2 q	CH	118,7 d
	CH_3	1,5 d	CH_3	13,4 q
	Die CH_3-Gruppen sind nicht äquivalent (keine Drehbarkeit um die C=C-Bindung)			
g.	CH_2	2,2 t	CH_2	23,3 t
	CH_2	2,0 t	CH_2	28,3 t
			C	220,2 s

13.11 a. $CH_3—COO—CH_2—CH_3$
b. $CH_3—CH_2—C\equiv C—CH_2—CH_3$
c. 1,2,4,5-Tetramethylbenzol
d. $ClCH_2—COO—CH_3$

14 Lösungen

14.1 Die London-Kräfte im reinen I_2 sind stärker als im reinen Br_2. Die Anziehungskräfte zwischen I_2 und CCl_4 sind nicht im gleichen Maße größer als die zwischen Br_2 und CCl_4.

14.2 a. CH_3OH d. N_2O
b. NaCl e. NH_3
c. CH_3F

14.3 a. Li^+ c. Ca^{2+} e. Be^{2+}
b. Fe^{3+} d. F^- f. Al^{3+}

14.4 Lösungsenthalpie:
$SrCl_2$ –52 kJ/mol, $MgCl_2$ –155 kJ/mol.
Hydratationsenthalpie:
KF –830 kJ/mol, KI –627 kJ/mol

14.5 $n(N_2O) = 6{,}05 \cdot 10^{-2}$ mol $m(N_2O) = 2{,}66$ g
$n(CO_2) = 0{,}135$ mol $m(CO_2) = 5{,}94$ g

14.6 a. $x(C_2H_5OH) = 0{,}200$
b. $x(C_6H_5OH) = 0{,}111$

14.7 25,8 % $C_{10}H_8$ (25,8 cg/g)

14.8 $m(AgNO_3) = 25{,}5$ g

14.9 a. 189,6 g konzentrierte HBr
b. 126,4 mL konzentrierte HBr

14.10 $c(HF) = 28{,}1$ mol/L $b(HF) = 46{,}2$ mol/kg

14.11 $c(AgNO_3) = 0{,}642$ mol/L $b(AgNO_3) = 0{,}654$ mol/kg

14.12 $c(NaOH) = 0{,}642$ mol/L

14.13 $c(KOH) = 0{,}976$ mol/L

14.14 90,5 % HCO_2H

14.15 70,4 % $HClO_4$

14.16 85,7 mL konzentrierte CH_3CO_2H

14.17 $c(H_3PO_4) = 2{,}06$ mol/L

14.18 $c(NH_3) = 8{,}88$ mol/L

14.19 $x = 0{,}0844$

14.20 a. $b(C_{12}H_{22}O_{11}) = 0{,}417$ mol/kg
b. $b(CON_2H_4) = 1{,}850$ mol/kg

14.21 a. $2\,Na(s) + 2\,H_2O \rightarrow 2\,NaOH(aq) + H_2(g)$
b. $c(NaOH) = 0{,}0257$ mol/L

14.22 a. $p = 50{,}2$ kPa
b. $x(H_3COH) = 0{,}454$
c. Ja

14.23 a. $x(C_7H_8) = 0{,}410$
b. $p = 125{,}6$ kPa

14.24 a. $p = 41{,}9$ kPa
b. Negativ
c. Wärme wird freigesetzt
d. Ja, mit maximalem Siedepunkt

14.25 a. $p = 29{,}1$ kPa
b. Positiv
c. Wärme wird aufgenommen.
d. Aus den gegebenen Daten lässt sich die Frage nicht beantworten; tatsächlich bilden Ethanol und Trichlormethan ein azeotropes Gemisch mit Siedepunktmaximum.

14.26 $M = 129$ g/mol

14.27 $m(C_2H_4(OH)_2) = 500$ g

14.28 $m(C_6H_{12}O_6) = 60{,}5$ g

14.29 $E_G = -11{,}8$ °C · kg/mol

14.30 –1,75 °C

14.31 163 °C

14.32 $M = 154$ g/mol

14.33 $M = 176$ g/mol

14.34 102,25 °C

14.35 $M(X) = 62{,}0$ g/mol

14.36 a. $\pi = 110$ kPa.
b. $\pi = 609$ kPa

14.37 M(Hämoglobin) $= 6{,}70 \cdot 10^4$ g/mol

14.38 M(Penicillin G) = 332 g/mol

14.39 a. 33,6 g/L
b. $c = 0{,}0112$ mol/L

14.40 $i = 2{,}57$

14.41 –3,40 °C

14.42 –0,242 °C

14.43 3,5 % der Säure sind dissoziiert

15 Reaktionen in wässriger Lösung

15.1 a. $Fe(OH)_3(s) + H_3PO_4 \rightarrow FePO_4(s) + 3\,H_2O$
b. $Hg_2CO_3(s) + 2\,H^+ + 2\,Cl^- \rightarrow Hg_2Cl_2(s) + H_2O + CO_2(g)$
c. $Ba^{2+} + S^{2-} + Zn^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4(s) + ZnS(s)$
d. $Pb^{2+} + H_2S(g) \rightarrow PbS(s) + 2\,H^+$
e. $Mg^{2+} + 2\,OH^- \rightarrow Mg(OH)_2(s)$
f. $ZnS(s) + 2\,H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2S$
g. $PbCO_3(s) + 2\,H^+ + 2\,I^- \rightarrow PbI_2(s) + CO_2(g) + H_2O$
h. $SO_4^{2-} + Ba^{2+} \rightarrow BaSO_4(s)$
i. $Cd^{2+} + S^{2-} \rightarrow CdS(s)$

15.2

a.	+V	g.	+III	l.	+VI	q.	+V
b.	+III	h.	+VI	m.	+V	r.	+II
c.	+V	i.	+VI	n.	+I	s.	+VI
d.	+IV	j.	–II	o.	+VIII	t.	+VI
e.	+V	k.	–I	p.	+V	u.	+V
f.	+IV						

15.3

	Oxidationsmittel	reduziert wird	Reduktionsmittel	oxidiert wird
a.	Cl_2	Cl	Zn	Zn
b.	$ReCl_5$	Re(V)	$SbCl_3$	Sb
c.	$CuCl_2$	Cu(II)	Mg	Mg
d.	O_2	O	NO	N
e.	WO_3	W(VI)	H_2	H
f.	Cl_2	Cl	Br^-	Br^-
g.	H^+	H^+	Zn	Zn
h.	OF_2	O(II)	H_2O	O(–II)

15.4 a. $Cr_2O_7^{2-} + 3\,H_2S + 8\,H^+ \rightarrow 2\,Cr^{3+} + 3\,S + 7\,H_2O$
b. $P_4 + 10\,HOCl + 6\,H_2O \rightarrow 4\,H_3PO_4 + 10\,Cl^- + 10\,H^+$
c. $3\,Cu + 2\,NO_3^- + 8\,H^+ \rightarrow 3\,Cu^{2+} + 2\,NO + 4\,H_2O$
d. $PbO_2 + 4\,I^- + 4\,H^+ \rightarrow PbI_2 + I_2 + 2\,H_2O$
e. $ClO_3^- + 6\,I^- + 6\,H^+ \rightarrow Cl^- + 3\,I_2 + 3\,H_2O$
f. $4\,Zn + NO_3^- + 10\,H^+ \rightarrow 4\,Zn^{2+} + NH_4^+ + 3\,H_2O$
g. $3\,H_3AsO_3 + BrO_3^- \rightarrow 3\,H_3AsO_4 + Br^-$
h. $2\,H_2SeO_3 + H_2S \rightarrow 2\,Se + HSO_4^- + H^+ + 2\,H_2O$
i. $2\,ReO_2 + 3\,Cl_2 + 4\,H_2O \rightarrow 2\,HReO_4 + 6\,Cl^- + 6\,H^+$
j. $4\,AsH_3 + 24\,Ag^+ + 6\,H_2O \rightarrow As_4O_6 + 24\,Ag + 24\,H^+$
k. $2\,Mn^{2+} + 5\,BiO_3^- + 14\,H^+ \rightarrow 2\,MnO_4^- + 5\,Bi^{3+} + 7\,H_2O$
l. $2\,NO + 4\,NO_3^- + 4\,H^+ \rightarrow 3\,N_2O_4 + 2\,H_2O$
m. $2\,MnO_4^- + 5\,HCN + 5\,I^- + 11\,H^+ \rightarrow 2\,Mn^{2+} + 5\,ICN + 8\,H_2O$
n. $3\,Zn + 2\,H_2MoO_4 + 12\,H^+ \rightarrow 3\,Zn^{2+} + 2\,Mo^{3+} + 8\,H_2O$
o. $2\,IO_3^- + 3\,N_2H_4 \rightarrow 2\,I^- + 3\,N_2 + 6\,H_2O$
p. $S_2O_3^{2-} + 2\,IO_3^- + 4\,Cl^- + 2\,H^+ \rightarrow 2\,SO_4^{2-} + 2\,ICl_2^- + H_2O$
q. $3\,Se + 2\,BrO_3^- + 3\,H_2O \rightarrow 3\,H_2SeO_3 + 2\,Br^-$
r. $H_5IO_6 + 7\,I^- + 7\,H^+ \rightarrow 4\,I_2 + 6\,H_2O$
s. $3\,As_2S_3 + 5\,ClO_3^- + 9\,H_2O \rightarrow 6\,H_3AsO_4 + 9\,S + 5\,Cl^-$
t. $XeO_3 + 9\,I^- + 6\,H^+ \rightarrow Xe + 3\,I_3^- + 3\,H_2O$

15.5 a. $5\,ClO_2^- + 2\,H_2O \rightarrow 4\,ClO_2 + Cl^- + 4\,OH^-$
b. $8\,MnO_4^- + I^- + 8\,OH^- \rightarrow 8\,MnO_4^{2-} + IO_4^- + 4\,H_2O$
c. $P_4 + 3\,OH^- + 3\,H_2O \rightarrow 3\,H_2PO_2^- + PH_3$

d. $OC(NH_2)_2 + 3\,OBr^- + 2\,OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + N_2 + 3\,Br^- + 3\,H_2O$
e. $4\,Mn(OH)_2 + O_2 + 2\,H_2O \rightarrow 4\,Mn(OH)_3$
f. $3\,Cl_2 + 6\,OH^- \rightarrow ClO_3^- + 5\,Cl^- + 3\,H_2O$
g. $S^{2-} + 4\,I_2 + 8\,OH^- \rightarrow SO_4^{2-} + 8\,I^- + 4\,H_2O$
h. $3\,CN^- + 2\,MnO_4^- + H_2O \rightarrow 3\,OCN^- + 2\,MnO_2 + 2\,OH^-$
i. $4\,Au + 8\,CN^- + O_2 + 2\,H_2O \rightarrow 4\,[Au(CN)_2]^- + 4\,OH^-$
j. $Si + 2\,OH^- + H_2O \rightarrow SiO_3^{2-} + 2\,H_2$
k. $2\,Cr(OH)_3 + 3\,OBr^- + 4\,OH^- \rightarrow 2\,CrO_4^{2-} + 3\,Br^- + 5\,H_2O$
l. $I_2 + 7\,Cl_2 + 18\,OH^- \rightarrow 2\,H_3IO_6^{2-} + 14\,Cl^- + 6\,H_2O$
m. $2\,Al + 2\,OH^- + 6\,H_2O \rightarrow 2\,[Al(OH)_4]^- + 3\,H_2$
n. $8\,Al + 3\,NO_3^- + 5\,OH^- + 18\,H_2O \rightarrow 8\,[Al(OH)_4]^- + 3\,NH_3$
o. $2\,Ni^{2+} + Br_2 + 6\,OH^- \rightarrow 2\,NiO(OH) + 2\,Br^- + 2\,H_2O$
p. $3\,S + 6\,OH^- \rightarrow SO_3^{2-} + 2\,S^{2-} + 3\,H_2O$
q. $S^{2-} + 4\,HO_2^- \rightarrow SO_4^{2-} + 4\,OH^-$

15.6 a. $Cr_2O_3 + 3\,NO_3^- + 2\,CO_3^{2-} \rightarrow 2\,CrO_4^{2-} + 3\,NO_2^- + 2\,CO_2$
b. $2\,Ca_3(PO_4)_2 + 10\,C + 6\,SiO_2 \rightarrow P_4 + 6\,CaSiO_3 + 10\,CO$
c. $Mn_3O_4 + 5\,Na_2O_2 \rightarrow 3\,Na_2MnO_4 + 2\,Na_2O$
d. $4\,NH_3(g) + 5\,O_2(g) \rightarrow 4\,NO(g) + 6\,H_2O(g)$

15.7 a. $OH^- + HSO_4^- \rightarrow SO_4^{2-} + H_2O$
b. $2\,OH^- + H_3PO_4 \rightarrow HPO_4^{2-} + 2\,H_2O$
c. $OH^- + H_3PO_4 \rightarrow H_2PO_4^- + H_2O$
d. $3\,H^+ + Fe(OH)_3 \rightarrow Fe^{3+} + 3\,H_2O$

15.8 a. Cl_2O_7 d. N_2O_3
b. SO_2 e. I_2O_5
c. B_2O_3

15.9 a. Bromsäure
b. Salpetersäure
c. Kaliumhydrogensulfit
d. Kupfer(II)-chlorat
e. Bromwasserstoffsäure
f. Natriumnitrit
g. Borsäure
h. Kaliumhexafluoridoantimonat(V)

15.10 a. $FePO_4$ d. $Ni(NO_3)_2$
b. $Mg(ClO_4)_2$ e. HOI
c. KH_2PO_4 f. Na_2SO_3

15.11 $c(H_2SO_4) = 0{,}3858$ mol/L

15.12 $c(Ba(OH)_2) = 0{,}03054$ mol/L

15.13 41,29 %

15.14 69,6 %

15.15 a. $m(NaCl) = 44{,}7$ mg
b. $w(NaCl) = 0{,}894$ cg/g

15.16 a. $5\,Fe^{2+} + MnO_4^- + 8\,H^+ \rightarrow 5\,Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4\,H_2O$
b. 20,0 %

15.17 a. $3\,N_2H_4 + 2\,BrO_3^- \rightarrow 3\,N_2 + 2\,Br^- + 6\,H_2O$
b. 24,0 %

15.18 57,0 mL

15.19 Einprotoning

15.20 a. $c(\frac{1}{6}Cr_2O_7^{2-}) = 0{,}1200$ mol/L
b. $c(\frac{1}{5}MnO_4^-) = 0{,}0750$ mol/L
c. $c(MnO_4^-) = 0{,}0150$ mol/L

15.21 a. $I_2 + 2\,S_2O_3^{2-} \rightarrow 2\,I^- + S_4O_6^{2-}$
b. $m(I_2) = 0{,}1586$ g

16 Reaktionskinetik

16.1 a. $v(Z) = k \cdot c(A) \cdot c(X)$
b. $k = 0{,}016\ L \cdot mol^{-1}\ s^{-1}$

16.2 a. $k = 0{,}100\ mol \cdot L^{-1}\ s^{-1}$; $v(A) = 0{,}100\ mol \cdot L^{-1}\ s^{-1}$
b. $k = 0{,}100\ s^{-1}$; $v(A) = 0{,}0050\ mol \cdot L^{-1}\ s^{-1}$
c. $k = 0{,}100\ L \cdot mol^{-1}\ s^{-1}$; $v(A) = 0{,}00025\ mol \cdot L^{-1}\ s^{-1}$

16.3 a. $k = 0{,}0080\ mol \cdot L^{-1}\ s^{-1}$
b. $k = 0{,}040\ s^{-1}$
c. $k = 0{,}2\ L \cdot mol^{-1}\ s^{-1}$

16.4 a. $\frac{3}{16}$ der Anfangsgeschwindigkeit
b. Null
c. $\frac{2}{27}$ der Anfangsgeschwindigkeit
d. 8mal die Anfangsgeschwindigkeit

16.5 Energiediagramm wie in Abb. Abb. 16.10 (S. 257)
$\Delta U = -12{,}9$ kJ/mol

16.6 a. 0,0803 mol/L d. 120 h
b. 87,0 h e. $E_a = 243$ kJ/mol
c. 241 h

16.7 a. 0,00403 mol/L c. 204 s
b. $1{,}12 \cdot 10^3$ s

16.8 $5{,}30 \cdot 10^{-4}\ s^{-1}$

16.9 $0{,}441\ h^{-1}$

16.10 und 16.11
Die Auftragung von $\ln c(SO_2Cl_2)$ bzw. von $\ln c(Cl_2O_7)$ gegen t ergibt eine Gerade, die Reaktionen sind erster Ordnung.

16.12 Schritt 1: $ICl + H_2 \rightarrow HCl + HI$
Schritt 2: $HI + ICl \rightarrow HCl + I_2$

16.13 Schritt 1: $NO_2Cl \rightarrow NO_2 + Cl$
Schritt 2: $NO_2Cl + Cl \rightarrow NO_2 + Cl_2$

16.14 Bildungsgeschwindigkeit von NO_3 = Zerfallsgeschwindigkeit von NO_3:
$k_1\,c(NO)\,c(O_2) = k_2\,c(NO_3) + k_3\,c(NO_3)\,c(NO)$
Da $k_3 \ll k_2$, kann das letzte Glied der Gleichung vernachlässigt werden:
$c(NO_3) = (k_1/k_2)\,c(NO)\,c(O_2)$.
Dieser Ausdruck wird in die Gleichung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes,
$v = k_3\,c(NO_3)\,c(NO)$, eingesetzt:
$v = (k_1k_3/k_2)\,c^2(NO)\,c(O_2)$

16.15 Bildungsgeschwindigkeit von NO_3 = Zerfallsgeschwindigkeit von NO_3:
$k_1\,c(N_2O_5) = k_2\,c(NO_2)\,c(NO_3) + k_3\,c(NO)\,c(NO_3)$

$$c(NO_3) = \frac{k_1\,c(N_2O_5)}{k_2\,c(NO_2) + k_3\,c(NO)}$$

Dieser Ausdruck wird in die Gleichung für den N_2O_5-Zerfall eingesetzt:
$v(N_2O_5) = -\,k_1\,c(N_2O_5) + k_2\,c(NO_2)\,c(NO_3)$
Daraus ergibt sich dann das angegebene Geschwindigkeitsgesetz.

16.16 $k = 7{,}9 \cdot 10^5\ L \cdot mol^{-1}\ s^{-1}$

16.17 $k = 3{,}02\ L \cdot mol^{-1}\ s^{-1}$

16.18 $E_a = 267$ kJ/mol

16.19 $E_a = 139$ kJ/mol

16.20 $k = 4{,}7 \cdot 10^{-3}\ L \cdot mol^{-1}\ s^{-1}$

16.21 $E_a = 52{,}3$ kJ/mol

16.22 $E_a = 178$ kJ/mol

17 Das chemische Gleichgewicht

17.1 a. $\frac{c(CS_2) \cdot c^4(H_2)}{c^2(H_2S) \cdot c(CH_4)} = K_c$ d. $\frac{c(Ni(CO)_4)}{c^4(CO)} = K_c$

b. $c(O_2) = K_c$ e. $c(O_2) = K_c$

c. $\frac{c^2(CO)}{c(CO_2)} = K_c$ f. $\frac{c^4(NO) \cdot c^6(H_2O)}{c^4(NH_3) \cdot c^5(O_2)} = K_c$

17.2 a. Nach links d. nach rechts
b. nach links e. nach links
c. nach links f. nach links

17.3 a. $\frac{p(CS_2) \cdot p^4(H_2)}{p^2(H_2S) \cdot p(CH_4)} = K_p = K_c(RT)^2$

b. $p(O_2) = K_p = K_cRT$

c. $\frac{p^2(CO)}{p(CO_2)} = K_p = K_cRT$

d. $\frac{p(Ni(CO)_4)}{p^4(CO)} = K_p = K_c(RT)^{-3}$

e. $p(O_2) = K_p = K_cRT$

f. $\frac{p^4(CO) \cdot p^6(H_2O)}{p^4(NH_3) \cdot p^5(O_2)} = K_p = K_cRT$

17.4 Endotherm

17.5 a. Exotherm.
Das Gleichgewicht verlagert sich:
b. nach rechts
c. nicht
d. nicht
e. nach links
f. nach rechts

17.6 a. Nach rechts d. nach links
b. nach rechts e. keine Verlagerung
c. nach rechts

17.7 a. Nach rechts c. nach rechts
b. keine Verlagerung d. nach rechts

17.8 a. Nach links
b. weiter nach links
c. $K_p = 0{,}142\ kPa^{-1}$

17.9 Nach rechts

17.10 $K_c = 61$

17.11 a. $c(Cl_2) = 0{,}05$ mol/L; $c(PCl_5) = 0{,}024$ mol/L
b. $K_c = 0{,}104$ mol/L

17.12 a. $c(SO_3) = 0{,}0380$ mol/L; $c(SO_2) = 0{,}0220$ mol/L
$c(O_2) = 0{,}0110$ mol/L
b. $K_c = 3{,}69 \cdot 10^{-3}$ mol/L; $K_p = 30{,}7$ kPa

17.13 a. $c(CH_3OH) = 0{,}0028$ mol/L
b. $K_p = 5{,}95 \cdot 10^{-7}\ kPa^{-2}$

17.14 $c(H_2O) = c(CO) = 0{,}280$ mol/L;
$c(H_2) = c(CO_2) = 0{,}320$ mol/L

17.15 $c(IBr) = 5{,}07 \cdot 10^{-2}$ mol/L;
$c(I_2) = c(Br_2) = 4{,}67 \cdot 10^{-3}$ mol/L; $K_p = 8{,}5 \cdot 10^{-3}$

17.16 $c(BrCl) = 7{,}69 \cdot 10^{-2}$ mol/L;
$c(Br_2) = c(Cl_2) = 2{,}91 \cdot 10^{-2}$ mol/L

17.17 a. $c(CO) = 0{,}0356$ mol/L; $c(CO_2) = 0{,}0144$ mol/L
b. $m(Fe) = 0{,}804$ g

17.18 a. $p(H_2) = 73{,}3$ kPa
b. $K_p = 2{,}61 \cdot 10^{-3}\ kPa^{-1}$

17.19 $K_p = 967\ kPa^2$

17.20 $K_p = 1{,}89 \cdot 10^5\ kPa^3$

17.21 $K_c = K_p = 3{,}94$

17.22 a. $n(ONCl) = 0{,}436$ mol; $n(NO) = 0{,}564$ mol;
$n(Cl_2) = 0{,}282$ mol
b. 1,282 mol
c. $p(ONCl) = 34{,}4$ kPa; $p(NO) = 44{,}6$ kPa;
$p(Cl_2) = 22{,}3$ kPa; $K_p = 37{,}3$ kPa;
$K_c = 7{,}67 \cdot 10^{-3}$ mol/L

17.23 $p(NO) = 1{,}99$ kPa

18 Säuren und Basen

18.1 Brønsted: Säure 1 (NH_4^+) reagiert mit Base 2 (NH_2^-) zur konjugierten Base 1 (NH_3) und konjugierten Säure 2 (NH_3). Lewis: NH_2^- verdrängt NH_3 nucleophil aus NH_4^+. Lösungsmittelbezogen: Die Säure (NH_4Cl) reagiert mit der Base ($NaNH_2$) zum Salz (NaCl) und dem Lösungsmittel (NH_3).

18.2 Arrhenius: H_2O ist weder Säure noch Base. Brønsted-Lowry: H_2O ist amphoter, es kann als Säure und als Base wirken, z. B.

$$H_2O + NH_2^- \rightleftarrows OH^- + NH_3$$

bzw. $H_2O + NH_4^+ \rightleftarrows H_3O^+ + NH_3$

Lewis: H_2O kann ein Elektronenpaar zur Verfügung stellen, um mit einer Säure eine kovalente Bindung einzugehen, z. B.

$$H_2O + H^+ \rightarrow H_3O^+$$

18.3 a. $H_2PO_4^-$ d. S^{2-}
b. HPO_4^{2-} e. HSO_4^-
c. NH_2^- f. CO_3^{2-}

18.4 a. H_3O^+ d. H_3AsO_4
b. H_2S e. HF
c. NH_4^+ f. HNO_2

18.5

	Säure 1	Base 2	Säure 2	Base 1
a)	HCl	NH_3	NH_4^+	Cl^-
b)	HSO_4^-	CN^-	HCN	SO_4^{2-}
c)	$H_2PO_4^-$	CO_3^{2-}	HCO_3^-	HPO_4^{2-}
d)	H_3O^+	HS^-	H_2S	H_2O
e)	HSO_4^-	N_2H_4	$N_2H_5^+$	SO_4^{2-}
f)	H_2O	NH_2^-	NH_3	OH^-

18.6 a. $H_2O + NH_2^- \rightarrow OH^- + NH_3$
b. $HF + NH_3 \rightarrow NH_4^+ + F^-$
c. $HSO_3^- + NH_3 \rightarrow NH_4^+ + SO_3^{2-}$
d. $NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3 + H_2O$
e. $HOCl + OH^- \rightarrow OCl^- + H_2O$

18.7 a. $OH^- + H_3O^+ \rightleftarrows H_2O + H_2O$
b. $N^{3-} + H_2O \rightleftarrows HN^{2-} + OH^-$
c. $H_2O + H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_4^-$
d. $HCO_3^- + H_3O^+ \rightleftarrows CO_2 + 2\,H_2O$
e. $O^{2-} + H_2O \rightleftarrows OH^- + OH^-$
f. $SO_4^{2-} + H_3O^+ \rightleftarrows HSO_4^- + H_2O$

18.8 Säuren: $H_3O^+ > H_3PO_4 > HCN > H_2O > NH_3$
Basen: $NH_2^- > OH^- > CN^- > H_2PO_4^- > H_2O$

18.9 Säuren: $HSO_4^- > CH_3CO_2H > H_2S > HCO_3^- > H_2O$
Basen: $OH^- > CO_3^{2-} > HS^- > CH_3CO_2^- > SO_4^{2-}$

18.10 a. Ja c. nein
b. nein d. ja

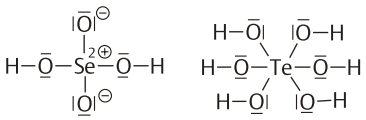
18.11 a. Nein c. ja
b. ja d. nein

18.12 a. $HBr > H_2Se > AsH_3$
b. $H_2Te > H_2Se > H_2S$

18.13 a. H_3PO_4 e. HBr
b. H_3AsO_4 f. H_2SO_4
c. H_2SO_4 g. $HClO_3$
d. H_2CO_3

18.14 a. P^{3-} e. F^-
b. NH_3 f. PO_4^{3-}
c. SiO_3^{2-} g. HSO_3^-
d. NO_2^-

18.15



H_2SeO_4 ist stärker sauer als $Te(OH)_6$

18.16 a. Säure: AuCN; Base: CN^-
b. Säure: HF; Base: F^-
c. Säure: S; Base: S^{2-}
d. Säure: CS_2; Base: SH^-
e. Säure: Fe; Base: CO
f. Säure: SeF_4; Base: F^-

18.17 a. Nucleophil, OH^- verdrängt I^-
b. Nucleophil, S^{2-} verdrängt OH^-
c. Elektrophil, $FeBr_3$ verdrängt Br^+
d. Nucleophil, OH^- verdrängt NH_3
e. Elektrophil, H^+ verdrängt NO_2^+
f. Elektrophil, $AlCl_3$ verdrängt CH_3^+

19 Säure-Base-Gleichgewichte

19.1 a. $c(H^+) = 0{,}015$ mol/L; $c(OH^-) = 6{,}7 \cdot 10^{-13}$ mol/L
b. $c(H^+) = 2{,}0 \cdot 10^{-12}$ mol/L; $c(OH^-) = 0{,}0050$ mol/L
c. $c(H^+) = 3{,}0 \cdot 10^{-4}$ mol/L;
$c(OH^-) = 3{,}3 \cdot 10^{-11}$ mol/L
d. $c(H^+) = 3{,}1 \cdot 10^{-13}$ mol/L; $c(OH^-) = 0{,}032$ mol/L

19.2 a. $pH = 4{,}14$ d. $pH = 10{,}51$
b. $pH = 1{,}08$ e. $pH = 12{,}62$
c. $pH = 7{,}41$

19.3

	$c(H^+)$	$c(OH^-)$
a.	$5{,}9 \cdot 10^{-2}$ mol/L	$1{,}7 \cdot 10^{-13}$ mol/L
b.	$1{,}2 \cdot 10^{-11}$ mol/L	$8{,}3 \cdot 10^{-4}$ mol/L
c.	$2{,}1 \cdot 10^{-10}$ mol/L	$4{,}8 \cdot 10^{-5}$ mol/L
d.	$2{,}2 \cdot 10^{-2}$ mol/L	$4{,}6 \cdot 10^{-13}$ mol/L
e.	$1{,}4 \cdot 10^{-14}$ mol/L	$6{,}9 \cdot 10^{-1}$ mol/L

19.4 $K_S = 7{,}3 \cdot 10^{-6}$ mol/L
19.5 $K_B = 4{,}0 \cdot 10^{-6}$ mol/L
19.6 $pH = 11{,}37$
19.7 $pH = 2{,}20$
19.8 $n(HClO_2) = 0{,}00154$ mol
19.9 $K_S = 1{,}3 \cdot 10^{-5}$ mol/L
19.10 $K_S = 4{,}7 \cdot 10^{-2}$ mol/L
19.11 $K_B = 2{,}3 \cdot 10^{-5}$ mol/L
19.12 $K_S = 3{,}8 \cdot 10^{-3}$ mol/L
19.13 a. $c(H^+) = 4{,}9 \cdot 10^{-3}$ mol/L
b. 3,1 %
19.14 a. $c(H^+) = 3{,}9 \cdot 10^{-3}$ mol/L
b. 1,6 %
19.15 $c(N_2H_5^+) = c(OH^-) = 4{,}4 \cdot 10^{-4}$ mol/L;
$c(N_2H_4) = 0{,}15$ mol/L
19.16 $c(H_5C_6NH_3^+) = c(OH^-) = 1{,}7 \cdot 10^{-5}$ mol/L;
$c(H_5C_6NH_2) = 0{,}40$ mol/L
19.17 2,7 %
19.18 $c_0(HA) = 1{,}5 \cdot 10^{-3}$ mol/L
19.19 a. $c(HClO_2) = 0{,}082$ mol/L
b. $n(HClO_2) = 0{,}112$ mol
19.20 $c(HN_3) = 0{,}18$ mol/L
19.21 $c(N(CH_3)_3) = 0{,}57$ mol/L
19.22 $c(H^+) = 1{,}5 \cdot 10^{-5}$ mol/L; $c(N_3^-) = 0{,}13$ mol;
$c(HN_3) = 0{,}10$ mol/L
19.23 $c(H^+) = 3{,}9 \cdot 10^{-4}$ mol/L; $c(HCO_2^-) = 0{,}07$ mol/L;
$c(HCO_2H) = 0{,}15$ mol/L
19.24 $c(OH^-) = 0{,}15$ mol/L; $c(HONH_3^+) = 1{,}2 \cdot 10^{-8}$ mol/L;
$c(HONH_2) = 0{,}20$ mol/L
19.25 $c(NH_3) = 0{,}15$ mol/L; $c(OH^-) = 0{,}05$ mol/L;
$c(NH_4^+) = 5{,}4 \cdot 10^{-5}$ mol/L
19.26 $c(H^+) = 0{,}048$ mol/L; $c(ClO_2^-) = 0{,}048$ mol/L;
$c(HClO_2) = 0{,}21$ mol/L
19.27 a. $pH = 3{,}70$
b. 0,56 %
19.28 $pH = 4{,}34$
19.29 $K_S = 5{,}5 \cdot 10^{-5}$ mol/L
19.30 $K_S = 3{,}2 \cdot 10^{-6}$ mol/L
19.31 $c(N_2H_5Cl) = 0{,}69$ mol/L
19.32 $pH = 4{,}86$
19.33 $n(NaOCl) = 7{,}96 \cdot 10^{-3}$ mol

19.34 $\frac{c(NH_4^+)}{c(NH_3)} = 0{,}57$

19.35 $\frac{c(\text{Benzoesäure})}{c(\text{Benzoat})} = 0{,}16$

19.36 $c(H^+) = c(HCO_3^-) = 1{,}24 \cdot 10^{-4}$ mol/L;
$c(CO_3^{2-}) = 4{,}7 \cdot 10^{-11}$ mol/L; $c(CO_2) = 0{,}034$ mol/L;
$pH = 3{,}91$
19.37 $c(H_3AsO_4) = 0{,}26$ mol/L; $c(H^+) = c(H_2AsO_4^-) =$
$3{,}9 \cdot 10^{-2}$ mol/L; $c(HAsO_4^{2-}) = 1{,}0 \cdot 10^{-7}$ mol/L;
$c(AsO_4^{3-}) = 7{,}7 \cdot 10^{-19}$ mol/L
19.38 $c(S^{2-}) = 4{,}0 \cdot 10^{-26}$ mol/L; $c(HS^-) = 5{,}9 \cdot 10^{-8}$ mol/L
19.39 a. $pH = 8{,}21$ c. $pH = 2{,}78$
b. $pH = 8{,}60$ d. $pH = 4{,}50$
19.40 c(Natriumbenzoat) = 0,63 mol/L
19.41 $K_S = 4{,}3 \cdot 10^{-7}$ mol/L
19.42 a. $pH = 3{,}90$ b. $pH = 8{,}45$ c. $pH = 12{,}16$
19.43 a. $pH = 9{,}43$ b. $pH = 5{,}28$ c. $pH = 1{,}78$
19.44 $K_S = 5{,}36 \cdot 10^{-6}$ mol/L

20 Löslichkeitsprodukt und Komplex-Gleichgewichte

20.1 a. $\frac{c^2(Bi^{3+}) \cdot c^3(H_2S)}{c^6(H^+)} = L_S$

b. $c(Pb^{2+}) \cdot c(CrO_4^{2-}) = L$

c. $c^2(Ag^+) \cdot c(C_2O_4^{2-}) = L$

d. $c(Ag^+) \cdot c(IO_3^-) = L$

e. $c(Cr^{3+}) \cdot c^3(OH^-) = L$

f. $c^3(Ba^{2+}) \cdot c^2(PO_4^{3-}) = L$

20.2 $L(Cd(OH)_2) = 7{,}2 \cdot 10^{-15}\ mol^3/L^3$

20.3 $L(Ce(OH)_3) = 2{,}0 \cdot 10^{-20}\ mol^4/L^4$

20.4 $L(Ba(IO_3)_2) = 4{,}0 \cdot 10^{-9}\ mol^3/L^3$

20.5 $L(Pb(IO_3)_2) = 3{,}6 \cdot 10^{-13}\ mol^3/L^3$

20.6 a. Löslichkeit $Ag_2CO_3 = 1{,}3 \cdot 10^{-4}$ mol/L > Löslichkeit $CuCO_3 = 1{,}6 \cdot 10^{-5}$ mol/L

b. Löslichkeit $Ag_2S = 2{,}5 \cdot 10^{-15}$ mol/L ≈ Löslichkeit $CuS = 2{,}4 \cdot 10^{-15}$ mol/L

20.7 a. $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol/L

b. $1{,}1 \cdot 10^{-4}$ mol/L

20.8 $1{,}1 \cdot 10^{-12}$ mol/L

20.9 $5{,}5 \cdot 10^{-8}$ mol/L

20.10 $n(BaF_2) = 3{,}1 \cdot 10^{-6}$ mol

20.11 $n(PbBr_2) = 1{,}6 \cdot 10^{-5}$ mol

20.12 $c(Na^+) = 0{,}16$ mol/L; $c(Cl^-) = 0{,}30$ mol/L; $c(Ba^{2+}) = 0{,}070$ mol/L; $c(C_2O_4^{2-}) = 3{,}3 \cdot 10^{-7}$ mol/L

20.13 $c(F^-) = 2{,}7 \cdot 10^{-3}$ mol/L

20.14 $c(SO_4^{2-}) = 3{,}1 \cdot 10^{-8}$ mol/L

20.15 $c(NH_4^+) \geq 7{,}3$ mol/L

20.16 $c(NH_3) \geq 0{,}14$ mol/L

20.17 Keine Fällung;
Ionenprodukt = $8{,}7 \cdot 10^{-7} < L = 1{,}7 \cdot 10^{-5}\ mol^3/L^3$

20.18 Es kommt zur Fällung;
Ionenprodukt = $2{,}35 \cdot 10^{-6} > L = 5{,}2 \cdot 10^{-11}\ mol^3/L^3$

20.19 Es kommt zur Fällung;
Ionenprodukt = $2{,}2 \cdot 10^{-4} > L = 4{,}9 \cdot 10^{-5}\ mol^2/L^2$

20.20 a. $PbSO_4$ fällt zuerst aus

b. $c(Pb^{2+}) = 8{,}3 \cdot 10^{-5}$ mol/L

20.21 CdS fällt aus, NiS und CoS nicht

20.22 $c(H^+) \geq 2{,}9 \cdot 10^{-5}$ mol/L

20.23 pH = –0,1

20.24 pH = 1,1

20.25 pH = 0,1

20.26 $c(Pb^{2+}) = 1{,}1 \cdot 10^{-6}$ mol/L

20.27 $n(AgCl) = 2{,}4 \cdot 10^{-2}$ mol;
$n(AgBr) = 1{,}4 \cdot 10^{-3}$ mol;
$n(AgI) = 1{,}9 \cdot 10^{-5}$ mol

20.28 Es fällt kein AgCl aus;
Ionenprodukt = $2{,}6 \cdot 10^{-11} < L = 1{,}7 \cdot 10^{-10}\ mol^2/L^2$

21 Grundlagen der chemischen Thermodynamik

21.1 Die Enthalpie H hängt mit der inneren Energie U über die Beziehung $H = U + pV$ zusammen (p = Druck, V = Volumen des Systems).

21.2 a. $\Delta U = -1364{,}3$ kJ/mol;

b. $\Delta H^0 = -1366{,}8$ kJ/mol

21.3 $\Delta U^0 = -5459{,}55$ kJ/mol

21.4 $\Delta U^0 = -1405{,}8$ kJ/mol

21.5 $\Delta U^0 = -66{,}57$ kJ/mol

21.6 $\Delta U^0 = -726{,}66$ kJ/mol

21.7 $\Delta H_f^0 = -184{,}79$ kJ/mol

21.8 Erste Reaktion: $\Delta G^0 = 267{,}4$ kJ/mol; zweite Reaktion: $\Delta G^0 = -207{,}0$ kJ/mol; die zweite Reaktion läuft ab.

21.9 Ja: $\Delta G^0 = -675{,}6$ kJ/mol

21.10 BCl_3 hydrolisiert bei 25 °C, BF_3 nicht; Für die Reaktion mit BF_3 ist $\Delta G^0 = +12{,}09$ kJ/mol, für die mit BCl_3 ist $\Delta G^0 = -266{,}19$ kJ/mol

21.11 a. Nein, $\Delta G^0 > 0$

b. Ja, $\Delta G^0 = -41{,}6$ kJ/mol

21.12 $\Delta G^0 = -48{,}39$ kJ/mol, Ameisensäure zersetzt sich spontan

21.13 $\Delta G^0 = -467$ kJ/mol, Phosgen bildet sich freiwillig

21.14 a. $\Delta G^0 = -101{,}01$ kJ/mol

b. $\Delta S^0 = -120{,}6$ J/(mol K)

c. $\Delta S^0 = -120{,}6$ J/(mol K)

21.15 $\Delta G_f^0 = 18{,}28$ kJ/mol

21.16 S^0(Diamant) = 2,437 J/(mol K), die Ordnung im Diamanten ist größer

21.17 a. $\Delta G^0 = +38{,}3$ kJ/mol, die Reaktion läuft nicht ab

b. $\Delta G^0 = -11{,}8$ kJ/mol, die Reaktion läuft freiwillig ab

21.18 a. $\Delta G^0 = +130{,}30$ kJ/mol, die Reaktion läuft nicht ab

b. $\Delta G^0 = -25{,}70$ kJ/mol, die Reaktion läuft freiwillig ab

21.19 239,7 K oder –33,4 °C

21.20 342,2 K oder 69,0 °C

21.21 $S^0 = 207$ J/(mol K)

21.22 a. $\Delta H^0 = 30{,}87$ kJ/mol

b. $K_p = 28{,}6$ kPa

c. $p = 28{,}6$ kPa

d. $p = 42{,}9$ kPa

21.23 $K_p = 5{,}17 \cdot 10^{-2}$ kPa

21.24 $K_p = 1{,}44 \cdot 10^6$

21.25 $K_p = 4{,}32 \cdot 10^{-5}\ kPa^{-2}$

21.26 $\Delta G^0 = 27$ kJ/mol

21.27 a. $\Delta H^0 = 181$ kJ/mol

b. $K_p = 1{,}37 \cdot 10^{-3}$

21.28 a. $\Delta H^0 = 57{,}8$ kJ/mol

b. $K_p = 1{,}02 \cdot 10^{-3}$

21.29 $K_p = 1{,}04 \cdot 10^{-8}\ kPa^{-2}$

22 Elektrochemie

22.1 a. Kathode: $2\,H_2O + 2\,e^- \rightarrow H_2 + 2\,OH^-$
Anode: $2\,H_2O \rightarrow 4\,H^+ + O_2 + 4\,e^-$

b. Kathode: $2\,H_2O + 2\,e^- \rightarrow H_2 + 2\,OH^-$
Anode: $2\,Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2\,e^-$

c. Kathode: $Cu^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Cu$
Anode: $2\,Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2\,e^-$

d. Kathode: $Cu^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Cu$
Anode: $2\,H_2O \rightarrow 4\,H^+ + O_2 + 4\,e^-$

22.2 Kathode: $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$
Anode: $Ag \rightarrow Ag^+ + e^-$

22.3 a. $m(Ni) = 0{,}684\,g$
b. $m(Bi) = 4{,}87\,g$
c. $m(Ag) = 31{,}44\,g$

22.4 a. 28,6 min b. 140 min

22.5 a. $Pb^{2+} + 2\,H_2O \rightarrow PbO_2(s) + 4\,H^+ + 2\,e^-$
b. $m(PbO_2) = 1{,}39\,g$
c. 51,7 min

22.6 a. 780 C b. 0,867 A

22.7 $V(Cl_2) = 5{,}99\,L$

22.8 $V(Cl_2) = 6{,}00\,L$; $c(OH^-) = 1{,}07\,mol/L$

22.9 $c(Cu^{2+}) = 0{,}358\,mol/L$; $c(Cl^-) = 0{,}716\,mol/L$

22.10 a. $m(C) = 334\,g$ b. 1,19 s

22.11 a. $\Delta E^0 = 2{,}234\,V$
b. $Mg + Sn^{2+} \rightarrow Mg^{2+} + Sn$
c. Die $Sn^{2+}|Sn$-Elektrode ist der Pluspol

22.12 a. $\Delta E^0 = 0{,}575\,V$
b. $Ni + Cu^{2+} \rightarrow Ni^{2+} + Cu$
c. Die $Cu^{2+}|Cu$-Elektrode ist der Pluspol

22.13 a. Kathode: $Cl_2(g) + 2\,e^- \rightarrow 2\,Cl^-$
Anode: $2\,I^- \rightarrow I_2(s) + 2\,e^-$
b. $\Delta E^0 = 0{,}8228\,V$
c. Die $Cl_2|Cl^-$-Elektrode ist die Kathode

22.14 $E^0(U^{3+}|U) = -1{,}798\,V$

22.15 $E^0(Pd^{2+}|Pd) = +0{,}951\,V$

22.16 a. $PbSO_4$; Cd^{2+}; Cr^{3+}
b. Au^+; $PbO_2 + SO_4^{2-} + H^+$; $HOCl + H^+$; Ce^{4+}
c. Tl^{3+}
d. Ga; Cr; Zn
e. Au^+; Cl^-; Cr^{3+}; Tl^+
f. Cu; $S + H_2O$

22.17 a. Findet nicht statt
b. $H_2O_2 + 2\,Ag^+ \rightarrow 2\,Ag + O_2 + 2\,H^+$
c. $PbO_2 + 2\,Cl^- + 4\,H^+ \rightarrow Pb^{2+} + Cl_2 + 2\,H_2O$
d. $Ag^+ + Fe^{2+} \rightarrow Ag + Fe^{3+}$
e. Findet nicht statt
f. $6\,I^- + 2\,NO_3^- + 8\,H^+ \rightarrow 3\,I_2 + 2\,NO + 4\,H_2O$
g. Findet nicht statt
h. $H_2SO_3 + 2\,H_2S \rightarrow 3\,S + 3\,H_2O$
i. $2\,MnO_4^- + 3\,Mn^{2+} + 2\,H_2O \rightarrow 5\,MnO_2 + 4\,H^+$
j. $Hg + Hg^{2+} \rightarrow Hg_2^{2+}$
k. Findet nicht statt

22.18 a. In^+ disproportioniert c. Ja, $\rightarrow In^{3+}$
b. In^{3+}

22.19 a. Tl^+ disproportioniert nicht c. Ja, $\rightarrow Tl^{3+}$
b. Tl^+

22.20 a. $E^0(Ti^{3+}|Ti) = -1{,}210\,V$; Ti^{2+} disproportioniert nicht; Ti reagiert mit H^+, $\rightarrow Ti^{3+}$
b. $E^0(Co^{3+}|Co^{2+}) = +1{,}818\,V$; Co^{2+} disproportioniert nicht; Co reagiert mit H^+, $\rightarrow Co^{2+}$
c. $E^0(Au^{3+}|Au^+) = +1{,}401\,V$; Au^+ disproportioniert; Au reagiert nicht mit H^+
d. $E^0(Eu^{2+}|Eu) = -2{,}812\,V$; Eu^{2+} disproportioniert nicht; Eu reagiert mit H^+, $\rightarrow Eu^{3+}$

22.21 a. $Pb^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) \rightarrow PbSO_4(s)$
b. $Pb(s)|PbSO_4(s)|SO_4^{2-}(aq)||Pb^{2+}(aq)|Pb(s)$
c. $\Delta E^0 = +0{,}233\,V$
d. $\Delta G^0 = -45{,}0\,kJ/mol$

22.22 a. $Ag^+(aq) + I^-(aq) \rightarrow AgI(s)$
b. $Ag(s)|AgI(s)|I^-(aq)\|Ag^+(aq)|Ag(s)$
c. $\Delta E^0 = +0{,}951\,V$
d. $\Delta G^0 = -91{,}8\,kJ/mol$

22.23 $Pt(s)|H_2(g)|OH^-(aq)\|H^+(aq)|H_2(g)|Pt(s)$;
$\Delta E^0 = 0{,}828\,V$; $\Delta G^0 = -79{,}9\,kJ/mol$

22.24 $Pt(s)|H_2(g)|H^+(aq)|O_2(g)|Pt(s)$;
$\Delta E^0 = 1{,}229\,V$; $\Delta G^0 = -474{,}3\,kJ/mol$

22.25 a. $\Delta E^0 = 0{,}292\,V$
b. $\Delta G^0 = -56{,}4\,kJ/mol$; $\Delta S^0 = -123\,J/(mol\,K)$

22.26 a. $\Delta G^0 = -509{,}5\,kJ/mol$
b. $\Delta G_f^0(XeF_2, aq) = -43{,}5\,kJ/mol$

22.27 a. $K = 2{,}0 \cdot 10^3$ c. $K = 1{,}0 \cdot 10^{11}$
b. $K = 6{,}5 \cdot 10^{-10}$

22.28 a. $\Delta E = 2{,}180\,V$; $Mg + Ni^{2+} \rightarrow Mg^{2+} + Ni$;
die $Ni^{2+}|Ni$-Elektrode ist der Pluspol
b. $\Delta E = 1{,}262\,V$; $Cd + 2\,Ag^+ \rightarrow Cd^{2+} + 2\,Ag$;
die $Ag^+|Ag$-Elektrode ist der Pluspol
c. $\Delta E = 2{,}238\,V$; $Zn + Cl_2 \rightarrow Zn^{2+} + 2\,Cl^-$;
die $Cl_2|Cl^-$-Elektrode ist der Pluspol

22.29 $c(Cd^{2+}) = 2{,}19\,mol/L$

22.30 $c(Ag^+) = 0{,}026\,mol/L$

22.31 a. $\Delta E^0 = -0{,}13\,V$, die Reaktion läuft nicht ab
b. $\Delta E^0 = +0{,}04\,V$, die Reaktion läuft ab

22.32 $E = 1{,}22\,V$

22.33 a. Das Potenzial nimmt um 0,0089 V zu
b. Das Potenzial nimmt um 0,0089 V ab

22.34 a. $\Delta E^0 = 0{,}012\,V$
b. $c(Sn^{2+}) = 1{,}435\,mol/L$; $c(Pb^{2+}) = 0{,}565\,mol/L$

22.35 a. Kathode: $2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow H_2(g)$
Anode: $H_2(g) \rightarrow 2\,H^+ + 2\,e^-$; die Konzentrationen in beiden Halbzellen gleichen sich an.
b. $\Delta E = +0{,}136\,V$
c. $\Delta E = +0{,}175\,V$

22.36 a. Kathode: $Ga^{3+} + 3\,e^- \rightarrow Ga(s)$
Anode: $Ga(s) \rightarrow Ga^{3+} + 3\,e^-$; die Konzentrationen in beiden Halbzellen gleichen sich an.
b. $\Delta E = +0{,}016\,V$
c. Die Halbzelle mit $c(Ga^{3+}) = 0{,}300\,mol/L$ ist der Minuspol

22.37 Ja. Man benötigt eine Elektrode, die auf H^+-Ionen anspricht, zum Beispiel eine Glaselektrode, und eine Bezugselektrode.

22.38 Die elektrische Energie, die sich bei gleicher Masse speichern lässt, beträgt nur ca. 1 % des Brennwerts von Benzin. Bei einem Wirkungsgrad von 90 % für einen Elektromotor und 20 % für einen Benzinmotor kann man aus der gleich schweren Benzinmenge etwa 22mal mehr Energie zum Antrieb nutzen.

23 Wasserstoff

23.1 $H_2O(g) + C \rightarrow H_2(g) + CO(g)$
$H_2O(g) + CH_4(g) \rightarrow 3\,H_2(g) + CO(g)$
$H_2O(g) + Fe \rightarrow H_2(g) + FeO(s)$
$2\,H_2O + 2\,M \rightarrow H_2 + 2\,M^+ + 2\,OH^-$ (M = Li, Na, K, Rb, Cs)
$2\,H_2O + M \rightarrow H_2 + M^{2+} + 2\,OH^-$ (M = Ca, Sr, Ba)
$2\,H^+(aq) + M \rightarrow H_2(g) + M^{2+}(aq)$ (M = Mg, Mn, Fe, Zn u. a.)
Elektrolyse von Wasser

23.2 a. $Na(s) + H_2(g) \rightarrow 2\,NaH(s)$
b. $Ca(s) + H_2(g) \rightarrow CaH_2(s)$
c. $Cl_2(g) + H_2(g) \rightarrow 2\,HCl(g)$
d. $N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightarrow 2\,NH_3(g)$
e. $Cu_2O(s) + H_2(g) \rightarrow 2\,Cu(s) + H_2O(g)$
f. $CO(g) + 2\,H_2(g) \rightarrow H_3COH(l)$

23.3 Salzartige Hydride haben einen ionischen Aufbau mit H^--Ionen, sie reagieren mit Säuren und mit Wasser zu H_2. Bei Einlagerungshydriden sind H-Atome in Lücken einer Metall-Atompackung eingelagert, sie sind nicht stöchiometrisch zusammengesetzt und sind elektrische Leiter.

23.4 a. $m(H_2) = 0{,}263$ g
b. $m(H_2) = 0{,}504$ g
c. $m(H_2) = 1{,}275$ g

23.5 Masse von 22,4 L Luft: 29,0 g; der Ballon kann einschließlich seines eigenen Gewichts 96,2 kg tragen.

23.6 $CaH_2(s) + 2\,H_2O \rightarrow 2\,H_2(g) + Ca(OH)_2(aq)$
$HCl(g) + H_2O \rightarrow H_3O^+(aq) + Cl^-(aq)$

24 Halogene

24.1 a. $CaF_2(s) + H_2SO_4(l) \rightarrow 2\,HF(g) + CaSO_4(s)$;
$HF(l) + KF(s) \rightarrow KHF_2(s)$;
Elektrolyse : $4\,HF + 2\,e^- \rightarrow H_2 + 2\,HF_2^-$ (Kathode)
und $2\,HF_2^- \rightarrow F_2 + 2\,HF + 2\,e^-$ (Anode)
b. Elektrolyse: $Na^+ + e^- \rightarrow Na(l)$ (Kathode) und
$2\,Cl^- \rightarrow Cl_2(g) + 2\,e^-$ (Anode)
c. $2\,Br^-(aq) + Cl_2 \rightarrow Br_2(l) + 2\,Cl^-(aq)$
d. $2\,IO_3^- + 5\,HSO_3^-(aq) \rightarrow I_2(s) + 5\,SO_4^{2-}(aq) + 3\,H^+(aq) + H_2O$
e. $PBr_3(l) + 3\,H_2O \rightarrow 3\,HBr(g) + H_3PO_3(aq)$

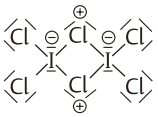
24.2 a. $2\,Cl^-(aq) + MnO_2(s) + 4\,H^+(aq) \rightarrow Cl_2(g) + Mn^{2+}(aq) + 2\,H_2O$
b. $2\,Cl^-(aq) + PbO_2(s) + 4\,H^+(aq) \rightarrow Cl_2(g) + Pb^{2+}(aq) + 2\,H_2O$
c. $10\,Cl^-(aq) + 2\,MnO_4^-(aq) + 16\,H^+(aq) \rightarrow 5\,Cl_2(g) + 2\,Mn^{2+}(aq) + 8\,H_2O$
d. $6\,Cl^-(aq) + Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ \rightarrow 3\,Cl_2(g) + 2\,Cr^{3+}(aq) + 7\,H_2O$
Herstellungsmöglichkeit für F_2: nein; Br_2 und I_2: ja; die Potenziale reichen nicht zur Oxidation von F^-, wohl aber zur Oxidation von Br^- und I^-.

24.3 a. $6\,HF(aq) + SiO_2(s) \rightarrow 2\,H^+(aq) + SiF_6^{2-}(aq) + 2\,H_2O$
b. $2\,HF(aq) + Na_2CO_3(s) \rightarrow 2\,Na^+(aq) + 2\,F^-(aq) + CO_2(g) + H_2O$
c. $HF(aq) + KF(s) \rightarrow K^+(aq) + HF_2^-(aq)$
d. $2\,HF(aq) + CaO(s) \rightarrow CaF_2(s) + H_2O$

24.4 a. $H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2\,HCl(g)$
b. $Zn(s) + Cl_2(g) \rightarrow ZnCl_2(s)$
c. $P_4(s) + 6\,Cl_2(g) \rightarrow 4\,PCl_3(l)$
$P_4(s) + 10\,Cl_2(g) \rightarrow 4\,PCl_5(s)$
d. $S_8(s) + 4\,Cl_2(g) \rightarrow 4\,S_2Cl_2(l)$
e. $H_2S(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2\,HCl(g) + \frac{1}{8}S_8(s)$
f. $CO(g) + Cl_2(g) \xrightarrow{h\nu} COCl_2(g)$
g. $SO_2(g) + Cl_2(g) \xrightarrow{h\nu} SO_2Cl_2(l)$
h. $2\,I^-(aq) + Cl_2(g) \rightarrow I_2(s) + 2\,Cl^-(aq)$
i. $H_2O + Cl_2(g) \rightleftarrows H^+(aq) + Cl^-(aq) + HOCl(aq)$

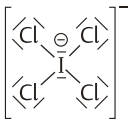
24.5 a. BeF_2 d. $ScCl_3$
b. $FeCl_2$ e. $SrCl_2$
c. SrI_2

24.6



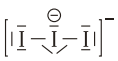
planar

24.7



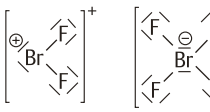
planar

24.8



trigonal-bipyramidale Verteilung der Elektronenpaare am zentralen Iod-Atom mit einsamen Elektronenpaaren in den äquatorialen Positionen.

24.9



planar

24.10 $m(Cl_2) = 992$ g. Cl_2 entweicht an der Anode; $m(NaOCl) = 1042$ g, kalte Lösung, Cl_2 darf nicht entweichen, sondern muss mit den an der Kathode gebildeten OH^--Ionen reagieren; $m(NaClO_3) = 496$ g, warme Lösung, Cl_2 darf nicht entweichen, sondern muss mit den an der Kathode gebildeten OH^--Ionen reagieren.

26 Die Elemente der sechsten Hauptgruppe

26.1 Als O_2 in Luft; gebunden in Wasser, SiO_2 und in Silicat-, Carbonat-, Sulfat- und Oxid-Mineralien.

26.2 a. $2\,HgO(s) \rightarrow 2\,Hg(l) + O_2(g)$
b. $2\,Na_2O_2(s) \rightarrow 2\,Na_2O(s) + O_2(g)$
c. $2\,H_2O_2(aq) \rightarrow 2\,H_2O(l) + O_2(g)$
d. $2\,NaNO_3(s) \rightarrow 2\,NaNO_2(s) + O_2(g)$
e. $2\,KClO_3(s) \rightarrow 2\,KCl(s) + 3\,O_2(g)$
f. $2\,H_2O(l) \rightarrow 2\,H_2(g) + O_2(g)$ (Elektrolyse)

26.3 a. $O_2(g) + K(s) \rightarrow KO_2(s)$
b. $O_2(g) + 2\,Na(s) \rightarrow Na_2O_2(s)$
c. $O_2(g) + 4\,Li(s) \rightarrow 2\,Li_2O(s)$
d. $O_2(g) + 2\,Mg(s) \rightarrow 2\,MgO(s)$
e. $O_2(g) + Ba(s) \rightarrow BaO_2(s)$
f. $O_2(g) + C(s) \rightarrow CO_2(g)$
g. $5\,O_2(g) + P_4(s) \rightarrow P_4O_{10}(s)$
h. $O_2(g) + N_2(g) \rightarrow 2\,NO(s)$

26.4 a. $2\,ZnS(s) + 3\,O_2(g) \rightarrow 2\,ZnO(s) + 2\,SO_2(g)$
b. $H_5C_2OH(l) + 3\,O_2(g) \rightarrow 2\,CO_2(g) + 3\,H_2O(g)$
c. $C_5H_{12}(l) + 8\,O_2(g) \rightarrow 5\,CO_2(g) + 6\,H_2O(g)$
d. $2\,C_6H_6(l) + 15\,O_2(g) \rightarrow 12\,CO_2(g) + 6\,H_2O(g)$

26.5

σ^*2p	—
π^*2p	↿ —
$\pi 2p$	↿⇂ ↿⇂
$\sigma 2p$	↿⇂
σ^*2s	↿⇂
$\sigma 2s$	↿⇂

Die Bindungsordnung beträgt 2,5, es ist ein ungepaartes Elektron vorhanden.

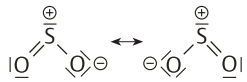
26.6 a. $2\,CH_4(g) + 3\,O_2 \rightarrow 2\,CO(g) + 4\,H_2O$
b. $CH_4(g) + 2\,O_2 \rightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O$

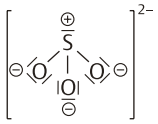
26.7 Es käme zu keiner Förderung des Schwefels, weil der Schwefel:
a. nicht schmelzen würde
b. eine zu hohe Viskosität hätte

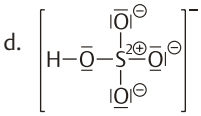
26.8 a. $S(s) + O_2(g) \rightarrow SO_2(g)$
b. $S(s) + S^{2-}(aq) \rightarrow S_2^{2-}(aq)$
c. $S(s) + SO_3^{2-}(aq) \rightarrow S_2O_3^{2-}(aq)$
d. $S(s) + Fe(s) \rightarrow FeS(s)$
e. $S(s) + 2\,F_2(g) \rightarrow SF_4(g)$
$S(s) + 3\,F_2(g) \rightarrow SF_6(g)$
f. $2\,S(s) + Cl_2(g) \rightarrow S_2Cl_2(l)$
g. $S(s) + 4\,HNO_3(l) \rightarrow SO_2(g) + 4\,NO_2(g) + 2\,H_2O$

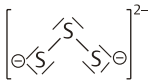
26.9 a. $H_2O + SO_2(g) \rightarrow HSO_3^-(aq) + H^+(aq)$
b. $H_2O + SO_3(g) \rightarrow H_2SO_4(l)$
c. $6\,H_2O + Al_2S_3(s) \rightarrow 3\,H_2S(g) + 2\,Al(OH)_3(s)$
d. $H_2O + SeO_2(s) \rightarrow H_2SeO_3(aq)$
e. $H_2O + H_2SO_5(l) \rightarrow H_2SO_4(aq) + H_2O_2(aq)$
f. $H_2O + H_2S_2O_7(l) \rightarrow 2\,H_2SO_4(l)$

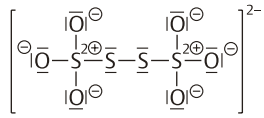
26.10 a.
gewinkelt

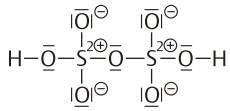
b. 
gewinkelt

c. 
trigonal-pyramidal

d. 
tetraedrisch

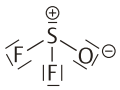
e. 
gewinkelt

f. 
tetraedrisch um die äußeren S-Atome, gewinkelt an den inneren S-Atomen

g. 
tetraedrisch um die S-Atome, gewinkelt am O-Atom

h)
trigonale Bipyramide mit nur zwei F-Atomen in der Äquatorialebene

i.
oktaedrisch

j. 
pyramidal

26.11 Mit dem Präfix *Per-* werden Säuren in der höchsten Oxidationszahl eines Elements bezeichnet. Das Präfix *Peroxo-* zeigt die Anwesenheit einer Peroxo-Gruppe (—O—O—) an.

26.12 $SO_3 + HCl \rightarrow HOSO_2Cl$
$H_2O_2 + ClSO_3H \rightarrow H_2SO_5 + HCl$
$H_2O_2 + 2\,ClSO_3H \rightarrow H_2S_2O_8 + 2\,HCl$

27 Die Elemente der fünften Hauptgruppe

27.1 Das Gleichgewicht $N_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,NO$ liegt bei Raumtemperatur völlig auf der linken Seite.

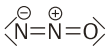
27.2 Die Moleküle sind ähnlich in Größe und Gestalt, die London-Kräfte sind vergleichbar. Die NH_2-Gruppen beteiligen sich an Wasserstoff-Brücken; da 1,2-Diaminoethan über zwei NH_2-Gruppen verfügt, ist es stärker assoziiert.

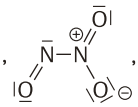
27.3 Im NH_3 sind relativ starke Wasserstoff-Brücken vorhanden. Bei PH_3, AsH_3 und SbH_3 sind die Wasserstoff-Brücken wesentlich schwächer, da die Bindungen weniger polar und die einsamen Elektronenpaare ausgedehnter sind.

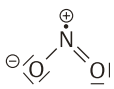
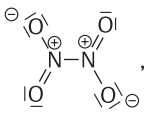
27.4 a. verdünnte HNO_3:
$3\,Cu(s) + 8\,H^+(aq) + 2\,NO_3^-(aq) \rightarrow 3\,Cu^{2+}(aq) + 2\,NO(g) + 4\,H_2O$
konzentrierte HNO_3:
$Cu(s) + 4\,H^+(aq) + 2\,NO_3^-(aq) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2\,NO_2(g) + 2\,H_2O$
b. $4\,Zn(s) + 10\,H^+(aq) + NO_3^-(aq) \rightarrow 4\,Zn^{2+}(aq) + NH_4^+(aq) + 3\,H_2O$
c. $4\,HNO_3(l) + P_4O_{10}(s) \rightarrow 2\,N_2O_5(g) + 4\,HPO_3(s)$
d. $NH_3(g \text{ oder } aq) + H^+(aq) \rightarrow NH_4^+(aq)$
e. $Ca(OH)_2(s) + 2\,H^+(aq) \rightarrow Ca^{2+}(aq) + 2\,H_2O$

27.5 a. $NH_4NO_3(l) \rightarrow N_2O(g) + 2\,H_2O(g)$
b. $2\,NaNO_3(l) \rightarrow 2\,NaNO_2(l) + O_2(g)$
c. $2\,Pb(NO_3)_2(s) \rightarrow 2\,PbO(s) + 4\,NO_2(g) + O_2(g)$
d. $2\,NaN_3(s) \rightarrow 2\,Na(l) + 3\,N_2(g)$
e. $2\,NO_2(g) \rightarrow 2\,NO(g) + O_2(g)$

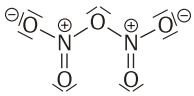
27.6 a. $N_2H_4(aq) + H^+(aq) \rightarrow N_2H_5^+ \xrightarrow{+H^+} N_2H_6^{2+}$
b. $HONH_2(s) + H^+(aq) \rightarrow HONH_3^+(aq)$
c. $NO_2^-(aq) + H^+(aq) \rightarrow HNO_2(aq)$
d. $NH_3(g \text{ oder } aq) + H^+(aq) \rightarrow NH_4^+(aq)$
e. $NO_3^-(aq) + 3\,Cl^-(aq) + 4\,H^+(aq) \rightarrow NOCl(aq) + 2\,Cl(g) + 2\,H_2O$

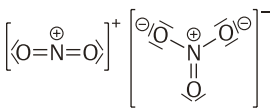
27.7 N_2O,  ,
$NH_4NO_3(l) \rightarrow N_2O(g) + 2\,H_2O(g)$;
NO, ,
$3\,Cu(s) + 8\,H^+(aq) + 2\,NO_3^-(aq) \rightarrow 3\,Cu^{2+}(aq) + 2\,NO(g) + 4\,H_2O$
oder $4\,NH_3(g) + 5\,O_2(g) \rightarrow 4\,NO(g) + 6\,H_2O(g)$;

N_2O_3,  , $NO(g) + NO_2(g) \longrightarrow N_2O_3$;

$N_2O_4 \rightleftharpoons 2\,NO_2$,  bzw.  ,

$2\,NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,NO_2$ oder
$2\,Pb(NO_3)_2(s) \rightarrow 2\,PbO(s) + 4\,NO_2(g) + O_2(g)$;

N_2O_5,  bzw.



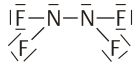
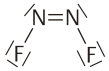
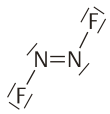
(im festen Zustand)

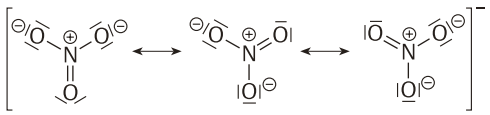
$4\,HNO_3(l) + P_4O_{10}(s) \rightarrow 2\,N_2O_5(g) + 4\,HPO_3(s)$

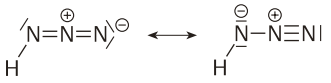
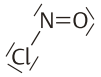
27.8 a. N_2, CN^-, CO, C_2^{2-}
b. CO_2, N_2O, N_3^-
c. O_3, ONF

27.9 NH_4NO_3 kann sich beim schnellen Erhitzen explosionsartig zersetzen.

27.10

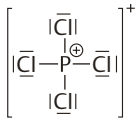
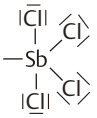
a. 
b. 
c. 

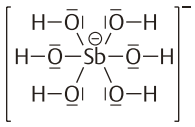
d. 

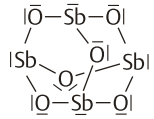
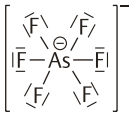
e. 
f. 

27.11 a. $PCl_3(l) + 3\,H_2O \rightarrow H_3PO_3(aq) + 3\,H^+(aq) + 3\,Cl^-(aq)$
b. $PCl_5(s) + H_2O \rightarrow POCl_3(l) + 2\,HCl(g)$
c. $Ca_3P_2(s) + 6\,H_2O \rightarrow 3\,Ca^{2+}(aq) + 6\,OH^-(aq) + 2\,PH_3(g)$
d. $H_4P_2O_7(s) + H_2O \rightarrow 2\,H_3PO_4(aq)$
e. $P_4O_6(s) + 6\,H_2O \rightarrow 4\,H_3PO_3(aq)$
f. $PH_4^+ + H_2O \rightarrow H^+(aq) + PH_3(g)$
g. $SbCl_3(s) + H_2O \rightarrow SbOCl(s) + 2\,HCl(g)$
h. $As_2O_5(s) + 3\,H_2O \rightarrow 2\,H_3AsO_4(aq)$

27.12

a. 
b. 

c. 

d. 
e. 

27.13 a. P_4O_{10} b. P_4O_6 c. As_2O_5

27.14 a. $4\,As + 3\,O_2 \rightarrow As_4O_6$
b. $P_4 + 5\,O_2 \rightarrow P_4O_{10}$
c. $2\,Sb_2S_3 + 9\,O_2 \rightarrow 2\,Sb_2O_3 + 6\,SO_2$

28 Kohlenstoff, Silicium und Bor

28.1 Kohlenstoff zeichnet sich durch eine hohe C—C-Bindungsenergie aus, die ähnlich hoch ist wie die Bindungsenergie zwischen einem C-Atom und einem Atom eines anderen Elements. Entsprechendes gilt nicht für andere Elemente. Dadurch können C-Atome im Gegensatz zu Atomen anderer Elemente zu stabilen Ketten und Ringen miteinander verknüpft werden. Außerdem kann ein C-Atom Mehrfachbindungen eingehen.

28.2 Salzartige Carbide: b und c.
Einlagerungscarbide und gute elektrische Leiter: a und e.
Kovalent gebundene Carbide: d.

28.3 Siehe Abb. 28.1 b (S. 427)

28.4 In einer Kohlenstoff-Nanoröhre sind die Bindungen ähnlich wie in Graphit; es sind delokalisierte π-Bindungen vorhanden.

28.5 a. Cyanwasserstoff
b. Blausäure
c. Kaliumcyanid
d. Kaliumcyanat
e. Kaliumthiocyanat (Kaliumrhodanid)
f. Natriumhydrogencarbonat
g. Natriumcarbonat

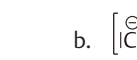
28.6 a. $CO(g) + Cl_2(g) \xrightarrow{h\nu} COCl_2(g)$
b. $CO(g) + S(g) \rightarrow SCO(g)$
c. $2\,CO(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,CO_2(g)$
d. $FeO(s) + CO(g) \rightarrow Fe(s) + CO_2(g)$
e. $Ni(s) + 4\,CO(g) \rightarrow Ni(CO)_4(g)$

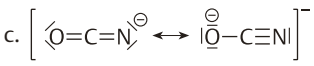
28.7 a. $CaC_2(s) + 2\,H_2O \rightarrow Ca^{2+}(aq) + 2\,OH^-(aq) + C_2H_2(g)$
b. $Al_4C_3(s) + 12\,H_2O \rightarrow 4\,Al(OH)_3(s) + 3\,CH_4(g)$
c. $CO_2(g) + H_2O \rightarrow HCO_3^-(aq) + H^+(aq)$
d. $CaCO_3(s) + CO_2(g) + H_2O \rightarrow Ca^{2+}(aq) + 2\,HCO_3^-(aq)$

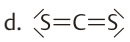
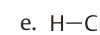
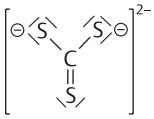
28.8 a. $CaCO_3(s) + SiO_2(s) \rightarrow CaSiO_3(l) + CO_2(g)$
b. $CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$
c. $CaCO_3(s) + 2\,H^+(aq) \rightarrow Ca^{2+}(aq) + CO_2(g) + H_2O$

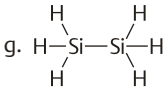
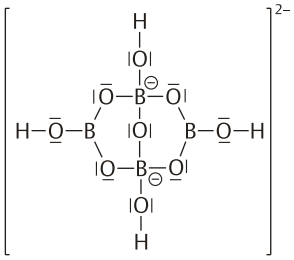
28.9

a.

b. 

c. 

d.  e.  f. 

g.  h. 

28.10 CF_4 reagiert weder mit F^- noch mit H_2O. SiF_4 und BF_3 reagieren sowohl mit F^- wie mit H_2O:

$SiF_4 + 2\,F^- \rightarrow SiF_6^{2-}$

$SiF_4 + 2\,H_2O \rightarrow SiO_2 + 4\,HF$

$BF_3 + F^- \rightarrow BF_4^-$

$BF_3 + H_2O \rightarrow H^+ + F_3BOH^-$

Das Wasser kann mit einem seiner einsamen Elektronenpaare eine Bindung mit dem unbesetzten *p*-Orbital im BF_3 eingehen (Lewis-Säure-Base-Reaktion), womit die Reaktion einsetzt. Das C-Atom im CF_4 ist durch die F-Atome gut abgeschirmt, während das größere Si-Atom im SiF_4 unter Bildung eines hypervalenten Zustands angegriffen werden kann.

28.11

a. $B_2O_3(s) + 3\,Mg \rightarrow 2\,B(s) + 3\,MgO(s)$

b. $2\,BBr_3(g) + 3\,H_2(g) \rightarrow 2\,B(s) + 6\,HBr(g)$

c. $2\,B(s) + N_2(g) \rightarrow 2\,BN(s)$

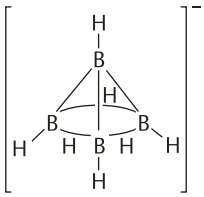
d. $B_2O_3(s) + 3\,H_2O(g) \rightarrow 2\,B(OH)_3(aq)$

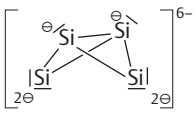
e. $B(OH)_3(aq) + OH^-(aq) \rightarrow [B(OH)_4]^-(aq)$

f. $B(OH)_3(s) \rightarrow HBO_2(s) + H_2O(g)$

g. $2\,B(OH)_3(s) \rightarrow B_2O_3(s) + 3\,H_2O(g)$

h. $2\,LiH + B_2H_6 \rightarrow 2\,Li[BH_4]$

28.12 

28.13 

29 Metalle

29.1 $AlO(OH)$, Al_2O_3, Alumosilicate; SnO_2; TiO_2, $FeTiO_3$; NaCl; ZnS, $ZnCO_3$; PbS, $PbSO_4$; $CaCO_3$, $MgCa(CO_3)_2$, $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$, Silicate; Cu, $Cu_2CO_3(OH)_2$, $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$, Cu_2S, CuS, $CuFeS_2$; Ag, AgCl

29.2

a. Als Edelmetall ist Gold nur wenig reaktiv

b. $BaSO_4$ ist sehr schwerlöslich in Wasser

c. Natrium-Verbindungen sind allgemein leicht in Wasser löslich

d. NiS ist sehr schwerlöslich in Wasser

29.3 Sulfide und Carbonate werden geröstet und dadurch in Oxide überführt, z. B.

$2\,ZnS + 3\,O_2 \rightarrow 2\,ZnO + 2\,SO_2$

$ZnCO_3 \rightarrow ZnO + CO_2$

29.4 Wenn die Metalle stabile Einlagerungscarbide bilden, ist Kohlenstoff als Reduktionsmittel ungeeignet. Als Reduktionsmittel kommen dann H_2, Alkali- und Erdalkalimetalle oder Al in Betracht. Für sehr unedle Metalle, wie die Alkalimetalle, reicht das Reduktionspotenzial des Kohlenstoffs nicht für die Reduktion aus.

29.5

a. Erz: natürlich vorkommendes Material, aus dem ein Metall mit vertretbarem Aufwand gewonnen werden kann.

b. Gangart: unerwünschtes Gestein, das in einem Erz vorkommt.

c. Alaun: Doppelsalz mit einem Alkalimetall und Aluminium als Kationen, Sulfat als Anion und Kristallwasser, z. B. $KAl(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$.

d. Amalgam: Quecksilber-Legierung.

e. Schlacke: in flüssiger Form anfallendes Silicat, das sich aus Zuschlagstoffen und der Gangart bildet und zum Abtrennen der Letzteren aus einem Erz dient.

29.6 $Mg^{2+}(aq) + 2\,OH^- \rightarrow Mg(OH)_2(s)$

$Mg(OH)_2(s) + 2\,H^+(aq) + 2\,Cl^-(aq) \rightarrow MgCl_2(s) + 2\,H_2O$

$MgCl_2 \xrightarrow{\text{Elektrolyse}} Mg(l) + Cl_2(g)$

29.7

a. $UO_3 + 2\,Al \rightarrow U + Al_2O_3$

b. $3\,V_2O_5 + 10\,Al \rightarrow 6\,V + 5\,Al_2O_3$

c. $WO_3 + 2\,Al \rightarrow W + Al_2O_3$

d. $Fe_2O_3 + 2\,Al \rightarrow 2\,Fe + Al_2O_3$

29.8 Schmelzflusselektrolyse: Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al. Elektrolyse in wässriger Lösung: Cr, Mn, Co, Cu, Zn, Cd, In, Tl.

29.9

a. $CuCO_3$ wird durch Laugung mit Schwefelsäure in eine Kupfer(II)-sulfat-Lösung überführt; aus dieser wird Cu durch Elektrolyse erhalten.

b. Durch Flotation angereichertes $CuFeS_2$ wird vorgeröstet und mit Zuschlagstoffen zu Kupferstein „verblasen", der hauptsächlich aus Cu_2S besteht. Aus diesem wird durch Röstreaktion das Kupfer gewonnen. Die Reinigung erfolgt durch Elektrolyse, bei der das Rohkupfer als Anode geschaltet und das Reinkupfer an der Kathode abgeschieden wird.

29.10 Der Anodenschlamm setzt sich unter der Anode bei der elektrolytischen Raffination von Kupfer ab; er enthält Silber und Gold. Diese Metalle werden an der Anode nicht oxidiert und gehen deshalb nicht in Lösung.

29.11 Silber kann aus dem Erz als Amalgam mit Quecksilber oder durch „Cyanidlaugerei“ mit einer Cyanid-Lösung in Anwesenheit von Luft als Dicyanidoargentat herausgelöst werden.

29.12 An der Glaswand bildet sich $WO_2I_2(g)$, das sich am Glühdraht zersetzt, wobei sich das Wolfram am Draht abscheidet. Es wird die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts $W(s) + O_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons WO_2I_2(g)$ ausgenutzt, das bei 500 °C auf der rechten und bei 3000 °C auf der linken Seite liegt.

29.13 a. $2\,Na(s) + H_2(g) \rightarrow 2\,NaH(s)$
b. $2\,Na(s) + O_2(g) \rightarrow Na_2O_2$
c. $2\,Na(l) + S(l) \rightarrow Na_2S(s)$
d. $2\,Na(s) + 2\,H_2O \rightarrow 2\,Na^+(aq) + 2\,OH^-(aq) + H_2(g)$
e. $Na(s) + NH_3(l) \rightarrow Na^+ + e^-(NH_3)$ (blaue Lösung)
$\rightarrow Na^+ + \frac{1}{2}H_2(g) + NH_2^-$
$2\,Na(l) + 2\,NH_3(g) \rightarrow 2\,NaNH_2(s) + H_2(g)$

29.14 In das Normalpotenzial geht nicht nur die Ionisierungsenthalpie, sondern auch die Hydratationsenthalpie ein; diese ist für das Li^+-Ion größer als für das Cs^+-Ion, da das kleine Li^+-Ion stärker mit umgebenden Teilchen in Wechselwirkung tritt.

29.15 Die geringe Größe des Li-Atoms und des Li^+-Ions bedingen die Unterschiede: die Hydratationsenthalpie ist für das Li^+-Ion am größten; das Li^+-Ion wirkt stärker polarisierend und damit ist der Charakter der Bindungen stärker kovalent als bei den übrigen Alkalimetallen.

29.16 a. $Ca(s) + H_2(g) \rightarrow CaH_2(s)$
b. $3\,Ca(s) + N_2(g) \rightarrow Ca_3N_2(s)$
c. $2\,Ca(s) + O_2(g) \rightarrow 2\,CaO(s)$
d. $Ca(s) + 2\,C(s) \rightarrow CaC_2(s)$
e. $Ca(s) + 2\,H_2O \rightarrow Ca(OH)_2(s) + H_2(g)$

29.17 a. $2\,Al(s) + 3\,Cl_2(g) \rightarrow 2\,AlCl_3(s)$
b. $2\,Al(s) + 6\,HCl(g) \rightarrow 2\,AlCl_3(s) + 3\,H_2(g)$
c. $4\,Al(s) + 3\,O_2(g) \rightarrow 2\,Al_2O_3(s)$
d. $2\,Al(s) + 2\,OH^-(aq) + 6\,H_2O \rightarrow 2\,Al(OH)_4^-(aq) + 3\,H_2(g)$
e. $2\,Al(s) + 6\,H^+(aq) \rightarrow 2\,Al^{3+}(aq) + 3\,H_2(g)$

29.18 Das Aluminium wird durch eine auf der Oberfläche fest haftende Oxidschicht vor dem Angriff des Wassers geschützt. Da die Oxidschicht mit starken Basen reagiert [$\rightarrow Al(OH)_4^-$], kann Natronlauge nicht in einem Aluminiumgefäß aufbewahrt werden (siehe Aufgabe 29.17 d).

29.19 Das Al^{3+}-Ion hat eine hohe Ladung, weshalb das hydratisierte Ion stark sauer ist. Die Säure reagiert mit dem basischen S^{2-}-Ion. Al_2S_3 wird deshalb vollständig von Wasser zersetzt:
$2\,Al^{3+}(aq) + 3\,S^{2-}(aq) + 6\,H_2O \rightarrow 2\,Al(OH)_3(s) + 3\,H_2S(g)$

29.20 a. $Sn(s) + 2\,Cl_2(g) \rightarrow SnCl_4(l)$
b. $Sn(s) + O_2(g) \rightarrow SnO_2(s)$
c. $Sn(s) + 2\,S(l) \rightarrow SnS_2(s)$
d. $Sn(s) + 2\,H^+(aq) \rightarrow Sn^{2+}(aq) + H_2(g)$
e. $Sn(s) + OH^-(aq) + 2\,H_2O \rightarrow Sn(OH)_3^-(aq) + H_2(g)$
f. $3\,Sn(s) + 4\,H^+(aq) + 4\,NO_3^-(aq) \rightarrow 3\,SnO_2(s) + 4\,NO(g) + 2\,H_2O$

29.21 a. $3\,PbO_2(s) \rightarrow Pb_3O_4(s) + O_2(g)$
b. $2\,PbO_2(s) \rightarrow 2\,PbO(s) + O_2(g)$
c. $PbO(s) + H_2O + OH^-(aq) \rightarrow Pb(OH)_3^-(aq)$
d. $SnS(s) + S^{2-}(aq) \rightarrow$ keine Reaktion
e. $2\,SnS_2(s) + 2\,S^{2-}(aq) \rightarrow [Sn_2S_6]^{4-}(aq)$
f. $PbCl_2(s) + Cl^-(aq) \rightarrow PbCl_3^-(aq)$
g. $SnF_4(s) + 2\,F^-(aq) \rightarrow SnF_6^{2-}(aq)$

29.22 a. $2\,Cr(s) + 3\,Cl_2(g) \rightarrow 2\,CrCl_3(s)$
$2\,Fe(s) + 3\,Cl_2(g) \rightarrow 2\,FeCl_3(s)$
$Zn(s) + Cl_2(g) \rightarrow ZnCl_2(s)$
b. $2\,Cr(s) + \frac{3}{2}O_2(g) \rightarrow Cr_2O_3(s)$
$3\,Fe(s) + 2\,O_2(g) \rightarrow Fe_3O_4(s)$
$2\,Zn(s) + O_2(g) \rightarrow 2\,ZnO(s)$
c. $Cr(s) + S(l) \rightarrow CrS(s)$
$Fe(s) + S(l) \rightarrow FeS(s)$
$Zn(s) + S(l) \rightarrow ZnS(s)$
d. $2\,Cr(s) + 3\,H_2O(g) \rightarrow Cr_2O_3(s) + 3\,H_2(g)$
$3\,Fe(s) + 4\,H_2O(g) \rightarrow Fe_3O_4(s) + 4\,H_2(g)$
$Zn(s) + H_2O(g) \rightarrow ZnO(s) + H_2(g)$
e. $Cr(s) + 2\,H^+(aq) \rightarrow Cr^{2+}(aq) + H_2(g)$
$Fe(s) + 2\,H^+(aq) \rightarrow Fe^{2+}(aq) + H_2(g)$
$Zn(s) + 2\,H^+(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + H_2(g)$
f. $2\,Cr(s) + 6\,OH^-(aq) + 6\,H_2O \rightarrow 2\,Cr(OH)_6^{3-}(aq) + 3\,H_2(g)$
$Fe(s) + OH^-(aq) \rightarrow$ keine Reaktion
$Zn(s) + 2\,OH^-(aq) + 2\,H_2O \rightarrow Zn(OH)_4^{2-}(aq) + H_2(g)$

29.23 $CrO(s) + 2\,H^+(aq) \rightarrow Cr^{2+}(aq) + H_2O$
$CrO(s) + OH^- \rightarrow$ keine Reaktion
$Cr_2O_3(s) + 6\,H^+(aq) \rightarrow 2\,Cr^{3+}(aq) + 3\,H_2O$
$Cr_2O_3(s) + 2\,OH^-(aq) + 3\,H_2O \rightarrow 2\,Cr(OH)_4^-(aq)$
$CrO_3(s) + H^+(aq) \rightarrow$ keine Reaktion bei hoher H^+-Konzentration
$CrO_3(s) + 2\,OH^-(aq) \rightarrow CrO_4^{2-}(aq) + H_2O$

29.24 Die Edelmetalle stehen am Ende der Serie der Übergangsmetalle; wegen ihrer hohen Kernladung bei relativ kleinen Atomen sind die Elektronen ziemlich fest gebunden. Dies gilt vor allem für die Elemente in der sechsten Periode, die nach der Lanthanoidenkontraktion stehen.

29.25 Die einzelnen Lanthanoide unterscheiden sich in der Konfiguration der 4*f*-Elektronen, die zur zweitletzten besetzten Schale gehören und sich deshalb im Inneren des Atoms befinden. Dort haben sie wenig Einfluss auf die chemischen Eigenschaften.

29.26 Fe, Co, Sm und Eu verfügen über eine größere Zahl von ungepaarten Elektronen.

30 Komplexverbindungen

30.1 a. +III d. +III g. 0
b. +III e. +II h. +IV
c. 0 f. +III

30.2 a. 1+ c. 1– e. 2–
b. 4– d. 1+ f. 0

30.3 a. $Zn[PtCl_6]$
b. $K_4[Ni(CN)_4]$
c. $[Co(NH_3)_4Cl(NO_2)]_2SO_4$
d. $K[AuBr_4]$
e. $Na_3[Re(CN)_4O_2]$
f. $[Pt(NH_3)_4][Pt(NH_3)Cl_3]_2$
g. $[Cr(NH_3)_4(SCN)_2][Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$
h. $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$

i. $K_2[Rh(OH_2)Cl_5]$
j. $[Cu(NH_3)_4]_3[CrCl_6]_2$

30.4
a. Kalium-tetracyanidoniccolat(0)
b. Kalium-tetracyanidoniccolat(II)
c. Ammonium-aquapentachloridoferrat(III)
d. Tetramminkupfer(II)-tetrachloridoplatinat(II)
e. Pentamminnitrito-*κO*-iridium(III)-chlorid
f. TricarbonylNitrosylcobalt
g. Chloridobis(1,2-diaminoethan)thiocyanato-*κS*-cobalt(III)-chlorid
h. Hexammincobalt(III)-hexanitrito-*κN*-cobaltat(II)
i. Natrium-dicyanidoaurat(I)

30.5 $K = 1{,}69 \cdot 10^{-34}$

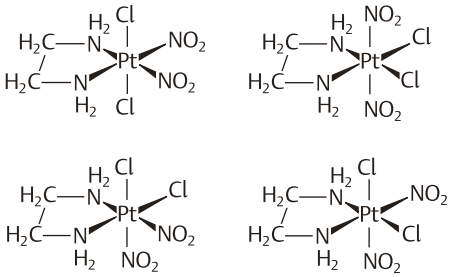
30.6 $KFe[Fe(CN)_6]$

30.7
a. A: $[Co(NH_3)_3(OH_2)ClBr]Br \cdot H_2O$
B: $[Co(NH_3)_3(OH_2)_2Cl]Br_2$
b. Hydrat-Isomere

30.8
a. $[Co(NH_3)_5(SO_4)]NO_3$
b. $[Mn(CO)_5(NCS)]$
c. $[Pt(NH_3)_3Cl][Pt(NH_3)Cl_3]$
d. $[Co(en)_2(OH_2)Br]Br_2 \cdot H_2O$

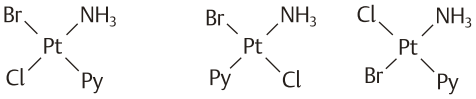
30.9 $[Pt(NH_3)_4][PtCl_6]$
$[Pt(NH_3)_3Cl][Pt(NH_3)Cl_5]$
cis- und *trans*-$[Pt(NH_3)_4Cl_2][PtCl_4]$
mer- und *fac*-$[Pt(NH_3)_3Cl_3][Pt(NH_3)Cl_3]$, wobei *fac* (facial) für eine Anordnung im oktaedrischen Kation steht, bei der alle drei Cl-Liganden zueinander *cis*-ständig sind, und *mer* (meridional) für eine Anordnung steht, bei der sich die drei Cl-Liganden in einer Ebene mit dem Pt-Atom befinden.

30.10

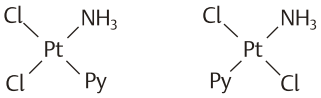


30.11

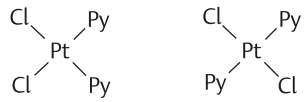
a.



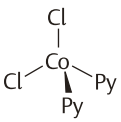
b.



c.

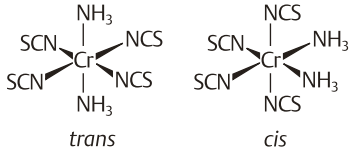


d.

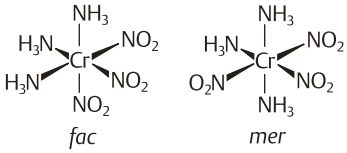


30.12

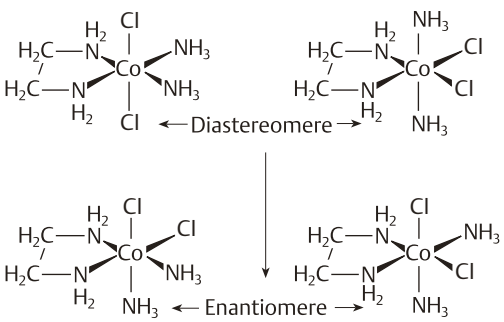
a.



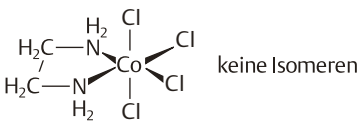
b.



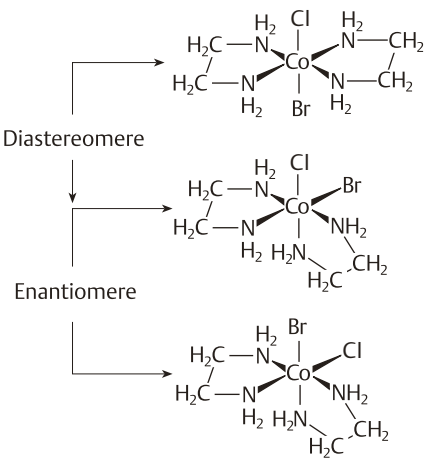
c.



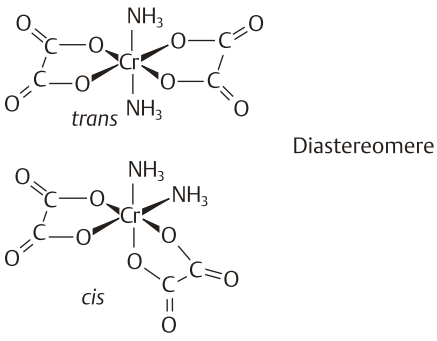
d.



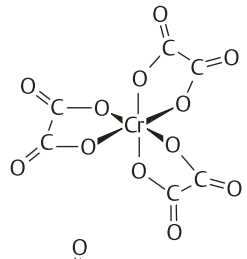
e.

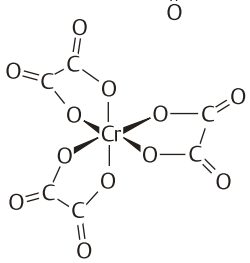


f.



g.





Enantiomere

30.13 $[Ni(CN)_4]^{2-}$ hat keine ungepaarten Elektronen, $[NiCl_4]^{2-}$ hat zwei ungepaarte Elektronen. Aus der spektrochemischen Reihe ist für den Cyanido-Komplex auf einen Low-Spin-Komplex zu schließen.

30.14 $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ist ein Low-Spin-Komplex, $[FeF_6]^{3-}$ ist ein High-Spin-Komplex.

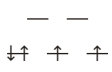
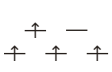
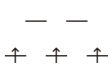
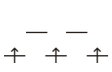
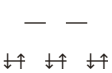
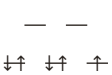
30.15 a. 250 kJ/mol < P < 460 kJ/mol; tatsächlich ist P = 335 kJ/mol

b. Da $C_2O_4^{2-}$ nach der spektrochemischen Reihe eine geringere Aufspaltung Δ_o als H_2O verursacht, sollte $[Mn(C_2O_4)_3]^{3-}$ ein High-Spin-Komplex sein.

30.16 a. $[Fe(OH_2)_6]^{2+}$: High-Spin
$[Fe(CN)_6]^{4-}$: Low-Spin

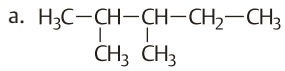
b. $[Fe(OH_2)_6]^{2+}$ $\quad$ $[Fe(CN)_6]^{4-}$

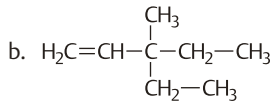
30.17

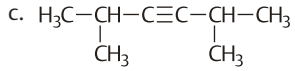
	Low-Spin	High-Spin
a. Zn^{2+}, d^{10}		
b. Cr^{2+}, d^4		
c. Cr^{3+}, d^3		
d. Fe^{2+}, d^6		
e. Fe^{3+}, d^5		
f. Ni^{2+}, d^8		
g. Cu^{+}, d^{10}		
h. Cu^{2+}, d^9		

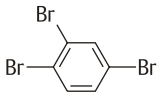
30.18 $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ ist ein oktaedrischer d^7-High-Spin-Komplex. $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ist ein oktaedrischer d^6-Low-Spin-Komplex. Aufspaltungsdiagramme siehe Abb. 30.18 (S. 490).

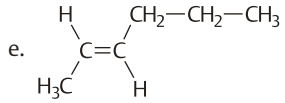
31 Organische Chemie Teil I: Kohlenwasserstoffe

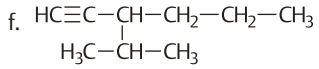
31.1 a. 

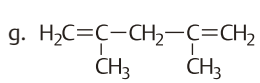
b. 

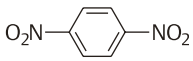
c. 

d. 

e. 

f. 

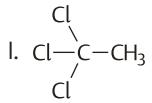
g. 

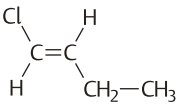
h. 

i.

j.

k.

l. 

m. 

31.2 a. Die niedrigste mögliche Nummer ist zu verwenden: 2-Penten.

b. Der Name richtet sich nach der längsten Kette von C-Atomen: 2-Methylbutan.

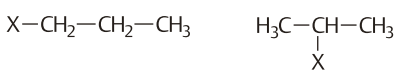
c. Die Verbindung existiert nicht (fünf Bindungen am Atom C-2).

d. Die niedrigste mögliche Nummer ist für die Mehrfachbindung zu verwenden: 3-Methyl-1-butin.

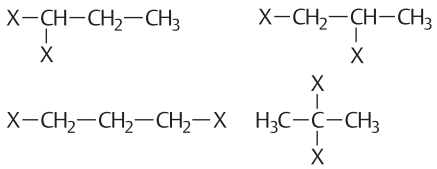
e. Die niedrigsten möglichen Nummern sind zu verwenden: 1,2,3-Trichlorbenzol.

f. Die Nummern sind in abnehmender Reihenfolge anzugeben: Bicyclo[4.2.2]decan.

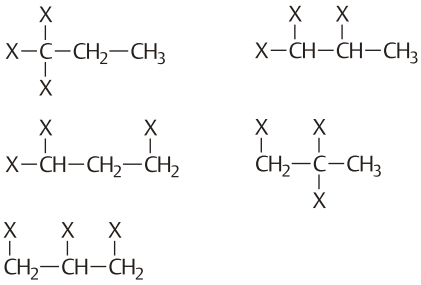
31.3 Monosubstituiert:



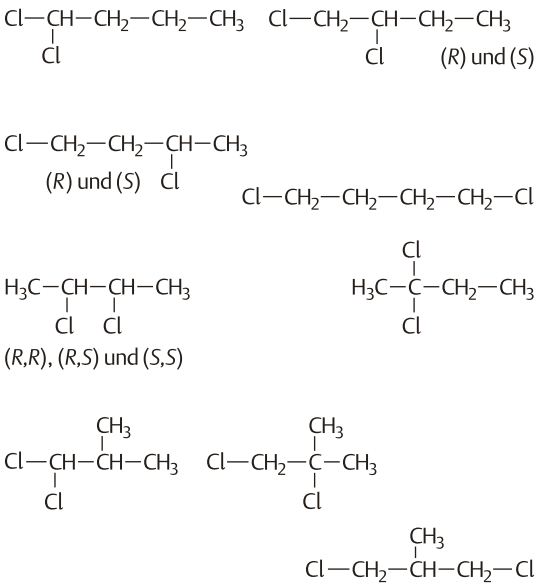
Disubstituiert:



Trisubstituiert:



31.4



31.5 Für b und d

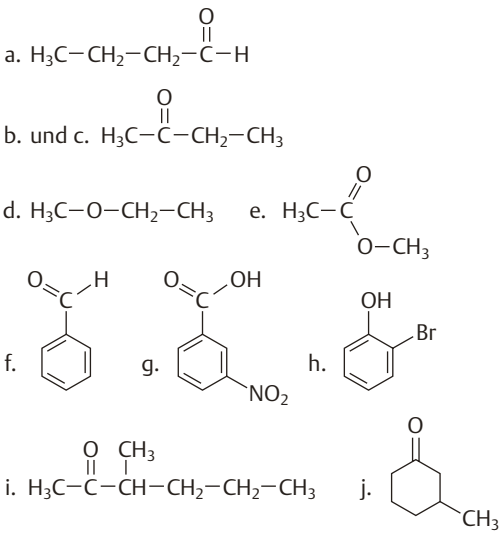
31.6
a. Brommethan, Dibrommethan, Tribrommethan und Tetrabrommethan
b. 2,3-Dibrombutan
c. 2,3-Dibrom-2-buten und 2,2,3,3-Tetrabrombutan
d. Brombenzol

31.7
a. 2-Chlor-2-methylbutan
b. 2,2-Dichlorpropan
c. 2- und 4-Nitrophenol
d. 2- und 4-Bromphenol
e. 1,3-Dinitrobenzol
f. 1-Brom-3-nitrobenzol
g. *o*- und *p*-Bromnitrobenzol
h. 3-Nitrobenzoesäure
i. 2- und 4-Nitrotoluol
j. *o*- und *p*-Xylol (1,2- und 1,4-Dimethylbenzol)

31.8
a. Ethen + Br_2
b. Ethin + 2 HBr
c. Cyclohexen + H_2O (Anwesenheit von H_2SO_4)

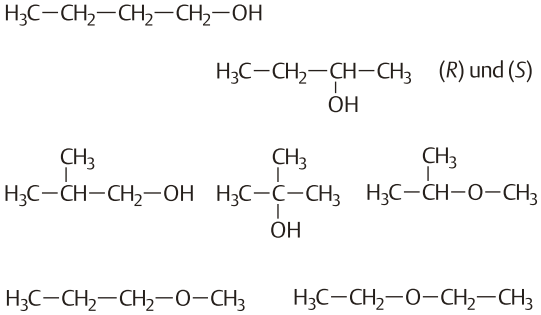
32 Organische Chemie Teil II: Funktionelle Gruppen

32.1



32.2
a. 4-Methyl-1-pentanol
b. 3-Methyl-2-butanol
c. 2-Methyl-2-pentanol
d. 2-Methyl-3-pentanon
e. Ethylisopropylether (2-Ethoxypropan)
f. 4-Methylpentanal
g. Methylphenylether (Methoxybenzol, Anisol)
h. Benzoesäuremethylester (Benzolcarbonsäure-methylester)
i. Methylphenylketon, 1-Phenylethanon, Acetylbenzol (Acetophenon)
j. Benzoesäurechlorid (Benzoylchlorid)
k. Benzoesäureanhydrid
l. 2,3-Butandiol

32.3



32.4
a. Propansäuremethylester, Ameisensäurepropylester, 1-Methoxypropanon, 2- und 3-Methoxypropanal, 1-, 3- und 4-Hydroxy-2-butanon, 2-, 3- und 4-Hydroxy-butanal
b. 1- und 2-Butanol, 2-Methyl-1-propanol, 2-Methyl-2-propanol, Methylpropylether, Methylisopropylether
c. Propanal, 1-, 2- und 3-Hydroxypropen
d. 2- und 3-Pentanol, Butylmethylether, Ethylpropyl-ether sowie weitere Isomere mit verzweigter C-Atomkette

32.5 a. Butylmagnesiumbromid
b. Pentannitril (Butylcyanid)
c. 1-Butanol
d. Butylethylether
e. Octan

32.6 a. Essigsäure und Butansäure
b. Essigsäure und Aceton
c. Propansäure
d. Propansäure
e. Aceton
f. Propansäure
g. 4-Nitrobenzoesäure

32.7 a. 2,3-Hexandiol
b. Propanal
c. CO_2 und Wasser

32.8 a. $H_5C_2{-}OH + HBr \rightarrow H_5C_2{-}Br + H_2O$
b. $H_3C{-}(CH_2)_2{-}MgBr + HBr \rightarrow H_3C{-}CH_2{-}CH_3 + MgBr_2$
c. $H_5C_2{-}COO^-Na^+ + HBr \rightarrow H_5C_2{-}COOH + NaBr$

32.9 a. $(H_3C)_2CH{-}COOH + OH^- \rightarrow (H_3C)_2CH{-}COO^- + H_2O$
b. $(H_3C)_2CH{-}Br + OH^- \rightarrow (H_3C)_2CH{-}OH + Br^-$
c. $H_7C_3{-}CN + OH^- + H_2O \rightarrow H_7C_3{-}COO^- + NH_3$
d. $H_7C_3{-}CO{-}OC_2H_5 + OH^- \rightarrow H_7C_3{-}COO^- + H_5C_2{-}OH$
e. $H_3C{-}CO{-}Cl + 2\,OH^- \rightarrow H_3C{-}COO^- + Cl^- + H_2O$
f. $(H_3C{-}CO)_2O + 2\,OH^- \rightarrow 2\,H_3C{-}COO^- + H_2O$
g. $H_3C{-}CO{-}C(CH_3)_2{-}CO{-}OC_2H_5 + 2\,OH^- \rightarrow H_3C{-}COO^- + (H_3C)_2CH{-}COO^- + H_5C_2{-}OH$

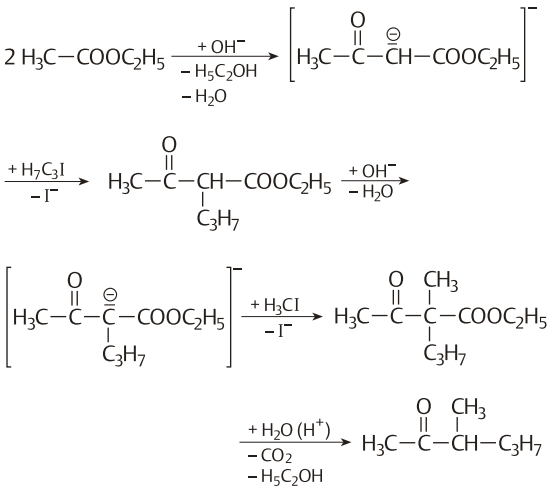
32.10 a. 1-Propanol
b. 3-Hexanol
c. 3-Methyl-3-pentanol
d. Propansäure

32.11 a. $(H_3C)_2CH{-}O^-Na^+$
b. Propen
c. Diisopropylether
d. Propansäureisopropylester
e. Aceton

32.12 a. $H_5C_6{-}NH{-}N{=}CH{-}CH_3$
b. $H_5C_6{-}CH(OH){-}CH_3$
c. $H_3C{-}CH(OH){-}CN$
d. $H_5C_2{-}OH$
e. $H_3C{-}N{=}CH{-}CH_3$
f. $H_3C{-}CH{=}CH{-}C_3H_7$
g. $H_3C{-}CH(OH){-}CH_2{-}CHO$

32.13 Propansäure + Methanol in saurer Lösung;
Propansäureanhydrid + Methanol;
Propansäurechlorid + Methanol

32.14



32.15 1-Propanol und 2-Propanol werden durch nucleophile Substitution mit Br^- in 1-Brompropan bzw. 2-Brompropan umgewandelt. Durch Reaktion mit Magnesium werden die Grignard-Verbindungen H_7C_3MgBr und $(H_3C)_2CHMgBr$ erhalten. Propanal und Propanon sind durch Oxidation von 1-Propanol bzw. 2-Propanol zugänglich. Sie werden mit den Grignard-Verbindungen umgesetzt, gefolgt von Hydrolyse. Es sind umzusetzen:
a. $H_7C_3MgBr + H_5C_2CHO$
b. $(H_3C)_2CHMgBr + (H_3C)_2CO$
c. $H_7C_3MgBr + (H_3C)_2CO$
d. $(H_3C)_2CHMgBr + H_5C_2CHO$

32.16 a. $H_3C{-}CH_2{-}OH \xrightarrow{CrO_3/H_2SO_4} H_3C{-}CHO$

b. $2\,H_3C{-}CH_2{-}OH \xrightarrow[-H_2O]{(H_2SO_4)} H_5C_2{-}O{-}C_2H_5$

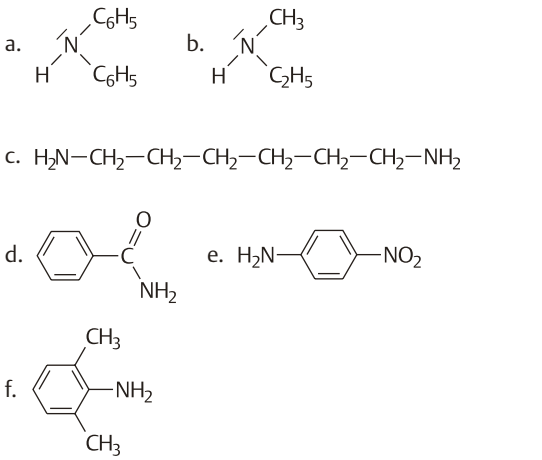
c. $H_3C{-}CH_2{-}OH \xrightarrow[-H_2O]{(H_2SO_4)} H_2C{=}CH_2 \xrightarrow{+H_2(Ni)} H_3C{-}CH_3$

d. $H_3C{-}CH_2{-}OH \xrightarrow{CrO_3/H_2SO_4} H_3C{-}CHO \xrightarrow{O_2} H_3C{-}COOH$

e. $H_3C{-}CH_2{-}OH + Br^- \rightarrow H_3C{-}CH_2{-}Br + OH^-$

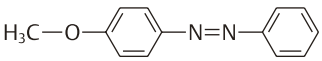
f. $H_3C{-}CH_2{-}OH \xrightarrow[-OH^-]{+Br^-} H_3C{-}CH_2{-}Br \xrightarrow[-Br^-]{+CN^-} H_5C_2{-}CN$

32.17



32.18 1-Aminobutan, 2-Aminobutan, 1-Amino-2-methylpropan, 2-Amino-2-methylpropan, Methylpropylamin, Methylisopropylamin, Diethylamin, Ethyldimethylamin.

32.19 a. Ethylamin
b. 4-Methylanilin
c. Butylmethylamin
d. Acetamid
e. Diethylammoniumbromid
f. Propansäure (Anion)
g. Ethylamin
h. Benzamid (Benzoesäureamid)
i. 4-Hydroxybenzoldiazonium-Ion
j. 1,6-Diisocyanatohexan (1,6-Hexandiisocyanat)
k. Harnstoff
l. 4-Methoxyazobenzol



m. Iodbenzol
n. Benzoesäuremethylester

32.20 $H_5C_2—OH$, $H_3C—COO^-$, $H_5C_2—NH_2$, OH^-, $H_5C_2—O^-$

32.21 Reaktion von Alanin mit Boc_2O, dann mit Isoleucin-*tert*-butylester, dann Hydrolyse; dann alles noch einmal mit Valin-*tert*-butylester.

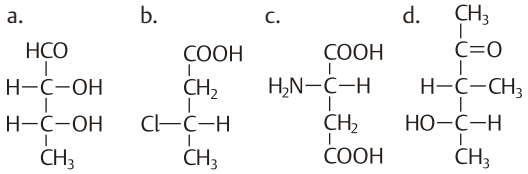
33 Stereochemie, Polymerchemie und supramolekulare Chemie

33.1 b, e, f

33.2 a. *R*
b. *S*
c. *R*
d. *R*
e. *R*

33.3 a. (2*R*,3*R*,4*R*)-2,3,4,5-Tetrahydroxypentanal
b. (3*S*,4*R*,5*R*)-1,3,4,5,6-Pentahydroxyhexan-2-on
c. (2*S*)-2-Aminopropansäure

33.4 a. b. c. d.



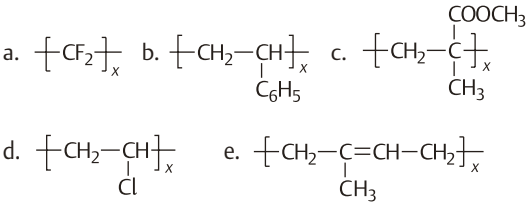
33.5 8

33.6 e.e. = 84 %

33.7 Nur 1-Amino-1-phenylethan, $(CH_3)(C_6H_5)CH—NH_2$, ist geeignet, sofern es enantiomerenrein vorliegt. Hat man vom Amin das *R*-Enantiomere, dann gibt es mit der Milchsäure die Diastereomeren *RR* und *RS*, die sich zum Beispiel durch fraktionierte Kristallisation trennen lassen. Nach Zugabe einer starken Säure können die beiden Enantiomeren der Milchsäure freigesetzt werden.

33.8 a. Tetrafluorethen ($F_2C=CF_2$)
b. Styrol (Vinylbenzol, Phenylethen, $H_2C=CH—C_6H_5$)
c. 2-Methylpropensäuremethylester [Methacrylsäuremethylester, $H_2C=C(CH_3)—COOCH_3$]
d. Vinylchlorid (Chlorethen, $H_2C=CH—Cl$)
e. Isopren [2-Methyl-1,3-butadien, $H_2C=C(CH_3)—CH=CH_2$]

33.9



33.10 Polyamid: —C(=O)—NH— Polyester: —C(=O)—O—

Polyurethan: —NH—C(=O)—O—

33.11 Die Molekülmasse bleibt unter dem (erwünschten) maximal möglichen Wert.

33.12 Bis auf die endständigen Atome der Kette sind alle Atome stereogene Atome. Isotaktisches Polypropylen ist eine *meso*-Form, es besitzt eine Spiegelebene durch das mittlere Atom der Kette und ist deshalb nicht chiral. Syndiotaktisches Polypropylen ist chiral.

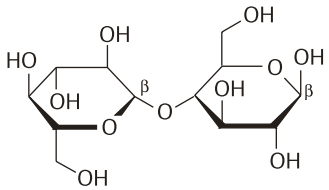
33.13 Durch die C_2H_4-Brücke ist das Katalysator-Molekül chiral und kann stereogene Atome bei der Polymerisation hervorbringen. Ohne die Brücke ist es achiral, und die C-Atome der Polymerkette werden statistisch *R*- oder *S*-Konfiguration haben, das Produkt ist ataktisch.

33.14 Das Loch in 15-Krone-5 ist für Na^+ passend, das in 18-Krone-6 für K^+.

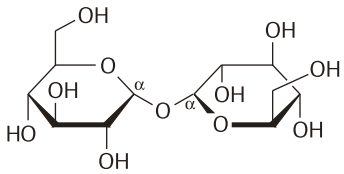
33.15 Eine einzelne H-Brücke lässt sich bei beliebiger Molekülgestalt realisieren.

34 Naturstoffe und Biochemie

34.1 a.

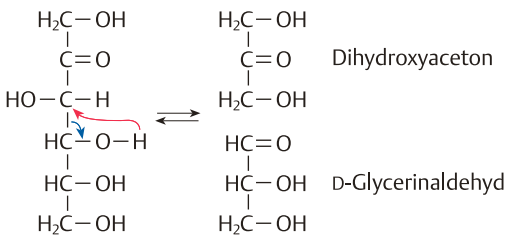


b.

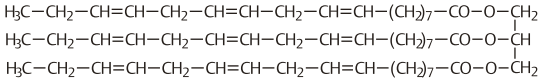


34.2 a. Ja b. nein

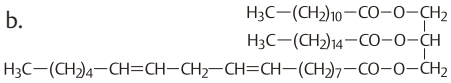
34.3



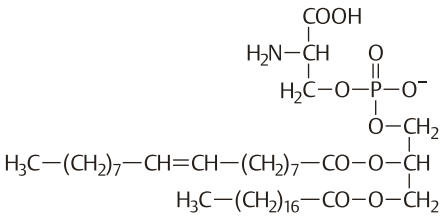
34.4 a.



b.



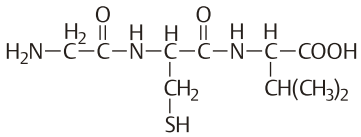
34.5



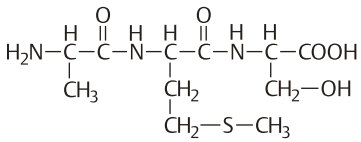
34.6 NADH besitzt ein kurzes System von konjugierten Doppelbindungen, das im nahen UV-Bereich absorbiert; der heteroaromatische Ring der oxidierten Form NAD^+ zeigt keine Lichtabsorbtion in diesem Spektralbereich.

34.7

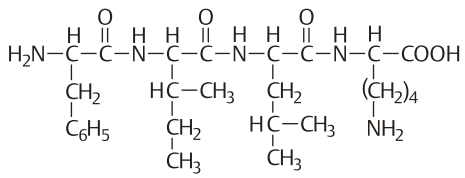
a.



b.



c.



34.8 X steht für eine beliebige Base U, C, A oder G, Y steht für U oder C, Z steht für A oder G:
a. GGX—UGY—GUX
b. GCX—AUG—UCX, GCX—AUG—AGY
c. UUY—AUY—UUZ—AAZ, UUY—AUA—CUX—AAZ

34.9 Die α-Helix ist eine einsträngige Sekundärstruktur eines Proteins (Abb. 34.7, S. 573). Die Doppelhelix ist die Struktur von DNA, die aus zwei komplementären Nucleotidsträngen besteht (Abb. 34.9, S. 577). Beide sind durch H-Brücken stabilisiert.

34.10 86 × 3 = 258 Nucleotide. Minimum-M_r = 258 × 320 = 82560 (die Wasserabspaltung ist bei der mittleren Molmasse von 320 schon berücksichtigt).

34.11 tRNA: UAC; DNA: TAC und ATG

34.12 Mit M_r = 324 als Mittelwert für ein Desoxyribonucleotid (als freie Säure) ist $w(P)$ = 0,096 (9,6 %).

34.13 Unter Standard-Bedingungen könnten maximal 6 Mol ATP pro Mol Glucose aufgebaut werden. 166 kJ/mol werden in Wärme umgesetzt.

35 Kernchemie

35.1
a. $^{193}_{83}Bi \rightarrow {}^{189}_{81}Tl + {}^{4}_{2}He$
b. $^{27}_{12}Mg \rightarrow {}^{27}_{13}Al + {}^{0}_{-1}e$
c. $^{68}_{34}Se \rightarrow {}^{68}_{33}As + {}^{0}_{1}e$
d. $^{230}_{92}U \rightarrow {}^{226}_{90}Th + {}^{4}_{2}He$
e. $^{24}_{10}Ne \rightarrow {}^{24}_{11}Na + {}^{0}_{-1}e$
f. $^{71}_{32}Ge + {}^{0}_{-1}e \rightarrow {}^{71}_{31}Ga$
g. $^{75}_{34}Se + {}^{0}_{-1}e \rightarrow {}^{75}_{33}As$
h. $^{212}_{86}Rn \rightarrow {}^{208}_{84}Po + {}^{4}_{2}He$
i. $^{210}_{84}Po \rightarrow {}^{206}_{82}Pb + {}^{4}_{2}He$
j. $^{60}_{27}Co \rightarrow {}^{60}_{28}Ni + {}^{0}_{-1}e$
k. $^{60}_{30}Zn \rightarrow {}^{60}_{29}Cu + {}^{0}_{1}e$

35.2
a. $^{250}_{96}Cm \rightarrow 2\,{}^{123}_{48}Cd + 4\,{}^{1}_{0}n$
b. $^{256}_{100}Fm \rightarrow 2\,{}^{126}_{50}Sn + 4\,{}^{1}_{0}n$

35.3 4,771 MeV

35.4 6,79 MeV

35.5 a. 3,83 MeV; b. 4,66 MeV; c. 0,422 MeV; d. 1,19 MeV

35.6 $^{144}_{60}Nd$; A_r = 143,9101

35.7 $A_r(^{39}_{17}Cl)$ = 38,96801

35.8 $^{41}_{19}K$; A_r = 40,961825

35.9 a. 0,387 (38,7 %); b. 0,656 (65,6 %)

35.10 193 Tage

35.11 37 Tage

35.12 $k = 3{,}76 \cdot 10^{-3}\ d^{-1}$; $t_{½}$ = 184 d

35.13 k = 0,24 a^{-1}; $t_{½}$ = 2,89 Jahre

35.14 $t_{½}$ = 163 d

35.15 $N = 2{,}53 \cdot 10^{7}$ Atome; $m = 5{,}62 \cdot 10^{-15}$ g

35.16 $3{,}21 \cdot 10^{13}$ Bq = 32,1 TBq

35.17 $2{,}56 \cdot 10^{3}$ Jahre

35.18 43,3 Bq/L

35.19 U: $1{,}29 \cdot 10^{4}$ Bq/g
Th: $4{,}04 \cdot 10^{3}$ Bq/g
Pt: 0,01 Bq/g
Re: 635 Bq/g
Rb: 918 Bq/g

35.20 10^{-660}; selbst wenn die gesamte Erde aus Neptunium bestanden hätte, wäre kein einziges Atom davon übrig geblieben.

35.21 $^{232}_{90}Th$, $^{228}_{88}Ra$, $^{228}_{89}Ac$, $^{228}_{90}Th$, $^{224}_{88}Ra$, $^{220}_{86}Rn$, $^{216}_{84}Po$, $^{212}_{82}Pb$, $^{212}_{83}Bi$, $^{212}_{84}Po$, $^{208}_{82}Pb$

35.22 $^{150}_{66}Dy$, $^{150}_{65}Tb$, $^{150}_{64}Gd$, $^{146}_{62}Sm$, $^{142}_{60}Nd$

35.23 $^{215}_{89}Ac$, $^{211}_{87}Fr$, $^{207}_{85}At$, $^{207}_{84}Po$, $^{207}_{83}Bi$, $^{207}_{82}Pb$

35.24
a. $^{35}_{17}Cl + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{32}_{15}P + {}^{4}_{2}He$
b. $^{9}_{4}Be + {}^{1}_{1}H \rightarrow {}^{9}_{5}B + {}^{1}_{0}n$
c. $^{75}_{33}As + {}^{1}_{1}H \rightarrow {}^{75}_{34}Se + 2\,{}^{1}_{0}n$
d. $^{24}_{12}Mg + {}^{2}_{1}H \rightarrow {}^{22}_{11}Na + {}^{4}_{2}He$
e. $^{133}_{55}Cs + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{133}_{57}La + 4\,{}^{1}_{0}n$
f. $^{209}_{83}Bi + {}^{1}_{1}H \rightarrow {}^{202}_{84}Po + 8\,{}^{1}_{0}n$
g. $^{65}_{29}Cu + {}^{12}_{6}C \rightarrow {}^{74}_{35}Br + 3\,{}^{1}_{0}n$
h. $^{7}_{3}Li + {}^{3}_{1}H \rightarrow {}^{6}_{2}He + {}^{4}_{2}He$

35.25 a. $^{10}_{5}B$ d. $^{12}_{6}C$ f. $^{75}_{33}As$
b. $^{6}_{3}Li$ e. $^{96}_{42}Mo$ g. $^{45}_{21}Sc$
c. $^{7}_{3}Li$

35.26 a. $^{248}_{98}Cf$ c. $^{238}_{92}U$ e. $^{244}_{96}Cm$
b. $^{249}_{98}Cf$ d. $^{239}_{94}Pu$ f. $^{250}_{98}Cf$

35.27 8,7358 MeV/Nucleon

35.28 $A_r(^{41}_{19}K) = 40{,}96182$

35.29 a. 205,1 MeV pro Spaltung;
b. $8{,}419 \cdot 10^{10}$ J/g

35.30 $1{,}75 \cdot 10^{11}$ J/g

35.31 a. $^{85}_{34}Se$ d. $^{94}_{35}Br$
b. $^{112}_{45}Rh$ e. $^{143}_{56}Ba$
c. $^{95}_{37}Rb$

36 Umgang mit gefährlichen Stoffen

36.1 Stoffe: **b, d, f.** Zubereitungen: **a, h.** Erzeugnisse: **c, e, g**

36.2 a. Akut toxisch, hautätzend, schwere Augenschäden, korrosiv gegen Metalle
c. Leicht entzündbar
d. Entzündend
e. Akut toxisch

36.3 a. Flamme auf O, ätzende Flüssigkeit, Gefahr
b. Flamme, Stahlflasche, Gefahr
c. Totenkopf, toter Fisch, Gefahr
d. Flamme auf O, ätzende Flüssigkeit, Gefahr
e. Flamme, Gefahr
f. Schmerzende Brust, Gefahr
g. Ausrufezeichen, toter Fisch, Achtung
h. Flamme, Gefahr

36.4 Temperatur, bei der aus einer Flüssigkeit entzündbare Gase verdampfen.

36.5 In Deutschland und Österreich ja; in der Schweiz, wenn ein schweizerisches Gesetz es vorsieht.

36.6 Nur insoweit es die chemischen Eigenschaften (z. B. Toxizität) betrifft, im Übrigen ist das Sprengstoffgesetz maßgeblich.

36.7 Ja

36.8 Ja, aber das Fasswechseln darf nur viermal pro Schicht vorkommen.

36.9 Für krebserzeugende Substanzen gibt es keine AGW-Werte.

36.10 Nur wenn Kenntnisse des Gefahrstoffrechts und der Toxikologie nachgewiesen wurden. Selbstbedienung ist erlaubt, jedoch nicht für Stoffe der Einstufungen akut toxisch, hautreizend, hautätzend, CMR und STOT.

36.11 In Erfüllung dienstlicher Aufgaben: nein; als Privatperson: ja (im Privatleben ist es dem eigenen Gutdünken überlassen, welche Risiken man eingeht).

36.12 Ja

36.13 Ja

36.14 Nein. Wegen der Schwerlöslichkeit des Bariumsulfats werden Barium-Ionen nur in unkritischen Konzentrationen freigesetzt.

Glossar

A

Abschirmung (Abschn. 7.1, S. 100). Verringerung der auf die Außenelektronen wirksamen Kernladung durch innere Elektronen.

Absolute Standard-Entropie S^0 (Abschn. 21.6, S. 330). Die Entropie einer Substanz in ihrem Standardzustand; sie kann auf der Basis des dritten Hauptsatzes der Thermodynamik berechnet werden.

Absolute Temperaturskala (Abschn. 10.3, S. 155). Skala, bei der es keine negativen Werte gibt; der absolute Nullpunkt der Temperatur, 0 Kelvin, entspricht –273,15 °C.

Absorbierte Energiedosis (Abschn. 35.6, S. 600). Als Strahlung absorbierte Energiemenge pro Masse des absorbierenden Körpers.

Acetal (Abschn. 32.4, S. 521; Abschn. 32.5, S. 522). Verbindung, in der zwei OR-Gruppen an dasselbe C-Atom gebunden sind (R: Alkyl-Gruppe).

Actinoide (Abschn. 6.3, S. 79; Abschn. 6.9, S. 96). Actinium und die 14 Elemente, die ihm im Periodensystem folgen und bei denen als Letztes ein 5*f*-Orbital besetzt wird.

Acyl-Gruppe (Abschn. 32.6, S. 528). Atomgruppe, die von einer Carbonsäure durch Wegnahme der Hydroxy-Gruppe abgeleitet ist: R—CO— (R: Alkyl- oder Aryl-Rest). Die *Acetyl-Gruppe* CH_3—CO— ist eine Acyl-Gruppe.

Additions-Eliminierungs-Mechanismus (Abschn. 32.5, S. 523; Abschn. 32.6, S. 529). Reaktion, bei der zuerst ein Molekül angelagert und dann ein anderes abgespalten wird.

Additionsreaktion (Abschn. 31.5, S. 505 f.). Reaktion, bei der ein Alken oder Alkin unter Aufhebung einer π-Bindung und Bildung von zwei neuen σ-Bindungen mit einer anderen Verbindungen reagiert.

Adsorption (Abschn. 16.8, S. 263). Vorgang, bei dem Moleküle an der Oberfläche eines Feststoffs haften bleiben.

Aggregatzustand (Abschn. 1.2, S. 25). Erscheinungsform einer Substanz je nachdem, ob sie formstabil ist und ein definiertes Volumen einnimmt: fest, flüssig oder gasförmig.

Aktives Zentrum (Abschn. 34.10, S. 584). Ort auf der Oberfläche eines Enzym-Moleküls, an welchem eine Reaktion katalysiert wird.

Aktivierte Essigsäure (Abschn. 34.1, S. 560; Abschn. 34.10, S. 586). Acetyl-Gruppe, die an Coenzym-A gebunden ist.

Aktivierter Komplex oder **Übergangszustand** (Abschn. 16.4.2, S. 257). Instabile Atom-Anordnung, die vorübergehend im Verlaufe einer chemischen Reaktion auftritt.

Aktivierungsanalyse (Abschn. 35.11, S. 612). Methode zur quantitativen Analyse von Elementen in einer Probe; die Probe wird bestrahlt (meist mit Neutronen) und die radioaktive Strahlung der dabei entstandenen Nuclide wird gemessen.

Aktivierungsenergie (Abschn. 16.4.2, S. 257 f.). Energiedifferenz zwischen der potenziellen Energie des aktivierten Komplexes und derjenigen der Reaktanden.

Aktivität a (Abschn. 19.2, S. 296; Abschn. 21.7, S. 332). Mit dem **Aktivitätskoeffizienten** f korrigierte Stoffmengenkonzentration um Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz zu korrigieren. Je größer die Konzentration der Lösung, umso mehr weicht f von 1 ab.

Aktivität einer radioaktiven Substanz (Abschn. 35.5.1, S. 597). Die von einer Probe ausgehende Strahlungsmenge pro Zeiteinheit.

Aldehyd (Abschn. 32.5, S. 521 f.). Verbindung mit der funktionellen Gruppe CHO.

Aldol-Addition (Abschn. 32.5, S. 524). Reaktion, bei der ein Aldehyd- oder ein Keton-Molekül mit einem zweiten, gleichen Molekül eine Additionsreaktion eingeht.

Aldose (Abschn. 34.2, S. 560). Zucker-Molekül mit einer Aldehyd-Gruppe.

Alkalimetall (Abschn. 29.6, S. 455). Element der ersten Hauptgruppe: Li, Na, K, Rb, Cs, Fr.

Alkaloide (Abschn. 34.4, S. 568). Stickstoffhaltige, heterocyclische Basen, die in Pflanzen vorkommen und meist starke physiologische Wirkungen bei Tieren und Menschen hervorrufen.

Alkan (Abschn. 31.1, S. 495). Ein gesättigter Kohlenwasserstoff, d. h. eine Verbindung, die aus Kohlenstoff und Wasserstoff besteht und in der nur Einfachbindungen vorkommen. Synonym: *Paraffin.*

Alken (Abschn. 31.2, S. 500). Kohlenwasserstoff, in dessen Molekülen eine C=C-Doppelbindung vorhanden ist. Synonym: *Olefin.*

Alkin (Abschn. 31.3, S. 502). Kohlenwasserstoff, in dessen Molekülen eine C≡C-Dreifachbindung vorhanden ist.

Alkohol (Abschn. 32.3, S. 517). Verbindung, in der eine OH-Gruppe an ein nichtaromatisches Kohlenstoff-Atom gebunden ist: R—OH (R: Alkyl-Gruppe). Mehrwertige Alkohole verfügen über mehrere OH-Gruppen an verschiedenen C-Atomen.

Alkoholische Gärung (Abschn. 32.3, S. 518; Abschn. 34.2, S. 564). Vorgang, bei dem unter Mitwirkung von Enzymen Zucker (Glucose) zu Ethanol und Kohlendioxid umgesetzt wird.

Alkyl-Gruppe, Alkyl-Rest (Abschn. 31.1, S. 496). Atomgruppe, die sich von einem Alkan durch Wegnahme eines H-Atoms ableitet. In Formeln meist mit R abgekürzt.

Allotropie (Abschn. 26.5, S. 392). Auftreten eines Elements im gleichen Aggregatzustand in mehreren Formen mit unterschiedlicher Struktur.

Alpha-Aminosäure (Abschn. 32.8, S. 535; Abschn. 34.6, S. 572). Carbonsäure mit einer Amino-Gruppe an α-C-Atom (C-Atom neben der Carboxy-Gruppe).

Alpha-Helix (Abschn. 34.6, S. 573). Eine der möglichen Sekundärstrukturen von Proteinen. Die Protein-Kette ist zu einer Spiralkette gewunden, die durch Wasserstoff-Brücken in Form gehalten wird.

Alpha-Strahlen (Abschn. 2.5.1, S. 36; Abschn. 35.3.1, S. 592). Strahlen aus α-Teilchen, die aus zwei Protonen und zwei Neutronen bestehen und von den Atomen bestimmter radioaktiver Elemente ausgestoßen werden.

Alpha-Zerfall (Abschn. 35.3.1, S. 592). Radioaktiver Prozess, bei dem α-Teilchen emittiert werden.

Altersbestimmung mit ^{14}C (Abschn. 35.5.2, S. 598). Methode zur Ermittlung des Alters eines kohlenstoffhaltigen Objekts. Durch Messung der Radioaktivität wird der $^{14}_{6}$C-Anteil des Kohlenstoffs bestimmt und aus seiner Halbwertszeit das Alter des Objekts berechnet.

Alumosilicat (Abschn. 28.6, S. 436). Silicat, in dem ein Teil der Silicium-Atome durch Aluminium-Atome ersetzt ist und zum Ladungsausgleich zusätzliche Kationen vorhanden sind.

Amin (Abschn. 32.7, S. 533). Verbindung, die sich vom Ammoniak ableitet; ein, zwei oder drei H-Atome im NH_3-Molekül sind durch Alkyl- oder Aryl-Gruppen substituiert.

Ammin-Ligand (Abschn. 30.1, S. 477 f.; Abschn. 30.3, S. 482). Das Ammoniak-Molekül als Komplexligand.

Amorpher Feststoff (Einleitung zu Kap. 12, S. 181). Feststoff, in dem die Teilchen nicht zu einem regelmäßig geordneten Muster angeordnet sind; er hat keinen definierten Schmelzpunkt. Gläser sind amorphe Feststoffe.

Amphotere Verbindungen (Abschn. 15.4, S. 239; Abschn. 18.2, S. 280). Verbindung, die sowohl saure wie basische Eigenschaften hat und sowohl mit Basen als auch mit Säuren reagiert.

Amphoteres Hydroxid (Abschn. 20.4, S. 321). Schwerlösliches Hydroxid, das sowohl bei Zusatz von Basen wie auch von Säuren in Lösung geht.

Angeregter Zustand (Abschn. 6.2.1, S. 75). Zustand eines Atoms oder Moleküls mit einer Elektronenkonfiguration mit höherer Energie als im Grundzustand.

Anion (Abschn. 3.1.2, S. 42; Abschn. 7.4, S. 105). Negativ geladenes Ion, entstanden durch Aufnahme eines oder mehrerer Elektronen durch ein Atom oder eine Gruppe von kovalent miteinander verbundenen Atomen.

Anode (Abschn. 22.2, S. 339). Elektrode, an der die Oxidation erfolgt.

Antibindendes Molekülorbital (Abschn. 9.4, S. 136 f.). Molekülorbital mit geringer Elektronendichte im Bereich zwischen zwei Atomen. Es liegt energetisch höher als die Atomorbitale, von denen es abgeleitet wurde. Die Besetzung eines antibindenden Orbitals mit Elektronen schwächt die Bindung zwischen den Atomen.

Anticodon (Abschn. 34.8, S. 579). Portion in der Transfer-RNA-Kette mit einer Sequenz von drei Basen, die komplementär zum Basentriplett eines Matrizen-RNA-Codons sind. Das Anticodon ist spezifisch für die Aminosäure, welche an die Transfer-RNA gebunden ist.

Antiteilchen (Abschn. 35.3.4, S. 594). Zu jedem nuklearen Teilchen gibt es ein Antiteilchen; wenn beide sich treffen, löschen sie sich gegenseitig aus und werden in Energie umgewandelt. Das Antiteilchen eines geladenen Teilchens hat die gleiche Masse, aber die entgegengesetzte Ladung des Teilchens.

Äquivalentdosis (Abschn. 35.6, S. 600). Produkt aus der absorbierten Energiedosis und der relativen biologischen Wirksamkeit, welche die unterschiedliche Wirkung verschiedener Strahlenarten auf biologisches Material berücksichtigt.

Äquivalentkonzentration (Abschn. 15.8, S. 245). Stoffmengenkonzentration multipliziert mit der Äquivalentzahl.

Äquivalentmasse (Abschn. 15.8, S. 244). Molare Masse geteilt durch die Äquivalentzahl.

Äquivalentzahl *z* (Abschn. 15.8, S. 244). Anzahl der für eine Reaktion maßgeblichen Teilchen (H^+-Ionen, OH^--Ionen, Elektronen), die von einem Molekül eines Reagenzes zur Verfügung gestellt werden kann.

Äquivalenzpunkt (Abschn. 15.7, S. 242; Abschn. 19.7.1, S. 307). Punkt während einer Titration, bei dem äquivalente Mengen der Reaktanden zusammengegeben wurden.

Arbeitsplatzgrenzwert (AGW) (Abschn. 36.2, S. 623). Höchstzulässige Konzentration eines Stoffes in der Luft am Arbeitsplatz.

Aren, aromatische Verbindung (Abschn. 31.4, S. 502). Verbindung, die das Molekülgerüst des Benzols (C_6H_6) enthält.

Arrhenius-Base (Abschn. 15.4, S. 237; Abschn. 18.1, S. 280). Verbindung, die in Wasser OH^-(aq)-Ionen bildet.

Arrhenius-Gleichung (Abschn. 16.7, S. 261). Beziehung zwischen der Geschwindigkeitskonstanten, der Aktivierungsenergie und der Temperatur für eine chemische Reaktion.

Arrhenius-Neutralisation (Abschn. 15.4, S. 238; Abschn. 18.1, S. 280). Reaktion zwischen H^+(aq)- und OH^-(aq)-Ionen unter Bildung von Wasser.

Arrhenius-Säure (Abschn. 15.4, S. 237; Abschn. 18.1, S. 280). Verbindung, die in Wasser H^+(aq)-Ionen bildet.

Aryl-Gruppe, Aryl-Rest (Abschn. 31.4, S. 503). Atomgruppe, die sich von einem Aren durch Wegnahme eines H-Atoms ableitet. In Formeln zuweilen mit Ar abgekürzt.

Asymmetrisch substituiertes Kohlenstoff-Atom (Abschn. 33.1, S. 542). Kohlenstoff-Atom, das mit vier verschiedenen Atomen oder Atomgruppen verbunden ist.

Ataktisches Polymeres (Abschn. 33.3, S. 550). Polymermolekül mit unregelmäßig angeordneten Seitengruppen.

Atmosphärendruck (Abschn. 10.1, S. 152). Gasdruck der Atmosphäre. Der mittlere Atmosphärendruck auf Höhe des Meeresspiegels beträgt 101,325 kPa = 1,01325 bar und entspricht der alten Einheit einer physikalischen Atmosphäre (1 atm).

Atom (Abschn. 2.1, S. 32). Das kleinste Teilchen eines Elements.

Atomformfaktor (Abschn. 13.1, S. 201). Zahl, die das Streuvermögen eines Atoms bei der Röntgenbeugung erfasst.

Atomkern (Abschn. 2.5.2, S. 36). Das kleine, positiv geladene Zentrum eines Atoms, in dem sich Protonen und Neutronen befinden.

Atommasse (Abschn. 2.8, S. 38). Masse eines Atoms, bezogen auf eine Skala, bei der die Masse des Atoms $^{12}_{6}$C 12 u beträgt. Bei Elementen, die aus verschiedenen Isotopen be-

stehen, wird die mittlere Masse des Isotopengemisches angegeben.

Aufbauprinzip (Abschn. 6.7, S. 91). Prinzip zum Aufbau der Atome durch sukzessives Hinzufügen von Protonen und Elektronen.

Ausbeute (absolute oder tatsächliche Ausbeute) (Abschn. 4.3, S. 54). Die tatsächlich erhaltene Menge eines Produkts einer chemischen Reaktion. Siehe auch prozentuale sowie theoretische Ausbeute.

Ausschließungsprinzip (Pauli-Prinzip) (Abschn. 6.5.1, S. 88). Es dürfen keine zwei Elektronen in einem Atom in allen vier Quantenzahlen (*n, l, m* und *s*) übereinstimmen.

Autoxidation (Abschn. 31.5, S. 504). Radikalisch verlaufende Reaktion mit (Luft-)Sauerstoff.

Auxochrome Gruppen (Abschn. 34.5, S. 569). Atomgruppen an den Enden eines Polyen-Strangs, die eine Delokalisierung der π-Elektronen bedingen und dadurch die Lichtabsorption in den längerwelligen Bereich des Lichtspektrums verschieben.

Avogadro-Gesetz (Abschn. 10.2, S. 153). Gleiche Volumina beliebiger Gase enthalten bei gleichem Druck und gleicher Temperatur gleich viele Teilchen.

Avogadro-Konstante N_A (Abschn. 3.3, S. 43). Zahl der Teilchen in einem Mol: $6{,}02214 \cdot 10^{23}$.

Azeotropes Gemisch (Abschn. 14.10, S. 222). Eine Lösung, die einen höheren oder niedrigeren Dampfdruck als jede ihrer Reinkomponenten hat. Durch Destillation kann sie nicht in ihre Reinkomponenten getrennt werden.

Azo-Verbindung (Abschn. 32.9, S. 537). Organische Verbindung, in der die Atomgruppe N=N vorkommt.

B

Bänder-Theorie (Abschn. 9.6, S. 143; Abschn. 9.9, S. 146 f.). Theorie, welche die Bindungsverhältnisse in Metallen mit energetisch nahe beieinander liegenden Molekülorbitalen beschreibt, die sich durch den ganzen Metallkristall erstrecken und die zusammen ein Band bilden.

Bar (Abschn. 10.1, S. 152). Einheit für den Druck; 1 bar = 10^5 Pa.

Barometer (Abschn. 10.1, S. 152). Gerät zum Messen des Atmosphärendrucks.

Base (Abschn. 15.4, S. 238; Abschn. 18.1, S. 280; Abschn. 18.2, S. 280; Abschn. 18.5, S. 285; Abschn. 18.6, S. 287). Nach Arrhenius: ein Stoff, der in wässriger Lösung OH^--Ionen bildet. Nach Brønsted: ein Stoff, der H^+-Ionen anlagern kann. Nach Lewis: ein Elektronenpaar-Donator.

Basenkonstante K_B (Abschn. 19.2, S. 295). Gleichgewichtskonstante für die Reaktion einer Base mit Wasser.

Basisches Oxid (Abschn. 15.5, S. 239). Oxid, das mit Wasser eine Base und mit Säuren Salze bildet.

Basisvektoren (Abschn. 12.2, S. 183). Vektoren **a, b** und **c,** welche die Elementarzelle in einem Kristall aufspannen und zur Festlegung des Kristallgitters dienen.

Bayer-Verfahren (Abschn. 29.3, S. 448). Verfahren zur Herstellung von reinem Aluminiumoxid zum Zwecke der Gewinnung von Aluminium aus Bauxit-Erz. Es wird der amphotere Charakter von Aluminiumhydroxid genutzt, um es mit heißer NaOH-Lösung von anderen Stoffen abzutrennen.

Becquerel (Abschn. 35.5, S. 597). Maßeinheit für die Radioaktivität. 1 Becquerel (Bq) = 1 Kernprozess pro Sekunde.

Begrenzender Reaktand (Abschn. 4.2, S. 53). Der Reaktand, von dem die kleinste stöchiometrische Menge zur Verfügung steht und der dadurch die maximale theoretische Ausbeute begrenzt.

Betain siehe Zwitter-Ion

Beta-Schicht s. Faltblattstruktur

Beta-Strahlen (Abschn. 2.5, S. 36). Strahlen aus Elektronen (β^--Teilchen), die aus Atomen radioaktiver Elemente ausgestoßen werden.

Beta-Zerfall (Abschn. 35.3.3/4, S. 594). Radioaktiver Prozess, bei dem sich die Ordnungszahl *Z* eines radioaktiven Nuclids um eine Einheit ändert, während die Massenzahl unverändert bleibt. Beim β^--Zerfall wird ein Elektron emittiert und *Z* erhöht sich, beim β^+-Zerfall wird ein Positron emittiert und *Z* erniedrigt sich.

Betriebsanweisung (Abschn. 36.2, S. 625). Zusammenstellung der sicherheitsrelevanten Informationen und Verhaltensanweisungen über Gefahrstoffe am Arbeitsplatz.

Bezugselektrode (Abschn. 22.9, S. 354). Elektrode, deren Potenzial unabhängig von den Verhältnissen in der Lösung ist.

BGW siehe Biologischer Grenzwert

Bicyclische Verbindung (Abschn. 31.1, S. 497). Verbindung, in der ringförmige Atomgruppen über zwei gemeinsame Atome miteinander verbunden sind.

Bildungsenthalpie (Abschn. 5.6, S. 65). Reaktionsenthalpie für die Bildung einer Verbindung aus den Elementen in deren stabilster Form. Die **Standard-Bildungsenthalpie** bezieht sich auf die Bildungsreaktion unter Standard-Bedingungen, d. h. Norm-Atmosphärendruck (101,3 kPa) und einer Standard-Temperatur, in der Regel 25 °C = 298 K.

Binäre Verbindung (Abschn. 8.6, S. 125). Verbindung, die aus zwei Elementen aufgebaut ist.

Bindendes Elektronenpaar (Abschn. 8.1, S. 116; Abschn. 9.2, S. 128). Elektronenpaar, das eine kovalente Bindung zwischen zwei Atomen vermittelt.

Bindendes Molekülorbital (Abschn. 9.4, S. 136 f.). Molekülorbital mit hoher Elektronendichte im Bereich zwischen zwei Atomen. Elektronen eines bindenden Molekülorbitals liegen energetisch tiefer als Elektronen der Atomorbitale, von denen sie abgeleitet wurden.

Bindungsenergie (Abschn. 5.7, S. 68). Benötigte Energie, um die Bindung zwischen zwei Atomen aufzubrechen. Die (Bindungs-)**Dissoziationsenergie** bezieht sich auf die aufzuwendende Energie zur Trennung der Atome eines zweiatomigen Moleküls. Die **mittlere Bindungsenergie** bezieht sich auf mehratomige Moleküle und ist ein Mittelwert für gleichartige Bindungen.

Bindungsisomerie (Abschn. 30.4, S. 483). Eine Art Konstitutionsisomerie, bei der sich zwei Komplexe durch die Art unterscheiden, wie ein bestimmter Ligand an das Zentralatom gebunden ist.

Bindungslänge (Abschn. 7.1, S. 99). Abstand zwischen den Atomkernen zweier aneinandergebundener Atome.

Bindungsordnung (Abschn. 9.4, S. 136). Die Hälfte aus dem Betrag der Anzahl der bindenden minus der Anzahl der antibindenden Elektronen einer Bindung.
Biogas (Abschn. 31.1.2, S. 500). Brenngas, das durch Gärung aus pflanzlichem und tierischem Abfall gewonnen wird.
Biolaugung (Bioleaching, Biohydrometallurgie) (Abschn. 29.3, S. 449). Erzaufbereitung mit Hilfe von Bakterien.
Biologischer Grenzwert (BGW) (Abschn. 36.2, S. 623). Höchstzulässige Konzentration eines Stoffes oder Stoffwechselprodukts im Körper, bei der nicht mit Gesundheitsschäden zu rechnen ist.
Bohr-Atommodell (Abschn. 6.2.1, S. 75). Modell für das Wasserstoff-Atom, bei dem das Elektron nur auf definierten Kreisbahnen umlaufen kann.
Boot-Konformation (Abschn. 31.1.1, S. 498). Konformation des Cyclohexan-Rings mit der Form eines Boots. Sie wird auch *Wannen-Konformation* genannt.
Boran (Abschn. 28.11, S. 440). Verbindung, die nur aus Bor und Wasserstoff besteht.
Born-Haber-Kreisprozess (Abschn. 7.5, S. 106 f.). Berechnungsverfahren für die Gitterenergie einer Ionenverbindung aus messbaren ΔH-Werten.
Boten-RNA siehe Matrizen-RNA
Botenstoff oder **Signalstoff** (Abschn. 34.4, S. 566). Substanz, die Signale innerhalb einer Zelle, zwischen Zellen oder zwischen Lebewesen übermittelt.
Boudouard-Gleichgewicht (Abschn. 28.5, S. 433). Das bei technischen Prozessen wichtige Gleichgewicht
$C + CO_2 \rightleftarrows 2\,CO$.
Boyle-Mariotte-Gesetz (Abschn. 10.3, S. 154). Bei konstanter Temperatur ist das Volumen eines Gases umgekehrt proportional zu seinem Druck.
Bragg-Gleichung (Abschn. 13.1, S. 198 f.). Beziehung zwischen dem Abstand d zwischen Ebenen im Kristall und dem Einfalls- und Abstrahlungswinkel θ von Röntgenstrahlung der Wellenlänge λ: $n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\theta$ (n = 1, 2, 3, …).
Brennstoffzelle (Abschn. 22.15, S. 360). Galvanisches Element, bei dem die Reaktionsenthalpie eines Verbrennungsvorgangs direkt in elektrische Energie umgewandelt wird.
Brillouin-Zone (Abschn. 9.9, S. 146). Bei einem System dreidimensional delokalisierter Elektronen: Kasten um den Ursprung eines Koordinatensystems, in dem jeder Punkt die Orbitalenergie in Abhängigkeit der Zahl der Schwingungsknoten in den verschiedenen Raumrichtungen bezeichnet.
Brønsted-Base (Abschn. 18.2, S. 280). Substanz, die Protonen aufnehmen kann (Protonen-Akzeptor).
Brønsted-Säure (Abschn. 18.2, S. 280). Substanz, die Protonen abgeben kann (Protonen-Donator).

C

Cahn-Ingold-Prelog-Regeln (Abschn. 33.1, S. 542 f.). Regeln, nach denen Substituenten in einer definierten Reihenfolge geordnet werden um damit die Konfiguration an asymmetrisch substituierten Kohlenstoff-Atomen bezeichnen zu können (*R*/*S*-Nomenklatur).
Carbonsäure (Abschn. 32.6, S. 525). Verbindung, in der die *Carboxy-Gruppe* (COOH) vorkommt.
Carbonsäureamid (Abschn. 32.7, S. 534). Verbindung, in der die Carbonsäureamid-Gruppe ($CO–NH_2$, CO–NHR, $CO–NR_2$) vorkommt.
Carbonyl-Verbindung (Abschn. 28.5, S. 433; Abschn. 32.5, S. 521). Verbindung, in der die Atomgruppe CO vorkommt. Aldehyde und Ketone sind Carbonyl-Verbindungen.
Carboxy-Gruppe siehe Carbonsäure
Chalkogen (Kap. 26, S. 387 ff.). Element der 6. Hauptgruppe des Periodensystems (Gruppe 16): O, S, Se, Te, Po.
Chaperon (Abschn. 34.8, S. 580). Hilfsprotein, das sofort nach der Synthese eines Proteins für dessen richtige Faltung sorgt.
Chelat-Komplex (Abschn. 30.1, S. 480). Komplex, in dem ein mehrzähniger Ligand mindestens zwei Koordinationsstellen des Zentralatoms einnimmt.
Chemikalienverbotsverordnung (Abschn. 36.2, S. 625). Auf dem deutschen Chemikaliengesetz beruhende Verordnung, welche die Bedingungen für das Inverkehrbringen von Gefahrstoffen regelt.
Chemische Formel (Abschn. 3.1, S. 41). Formel zur Bezeichnung der Art und relativen Anzahl der Atome in einer Verbindung mit Hilfe von Elementsymbolen.
Chemisches Gleichgewicht (Abschn. 17.1, S. 269). Zustand einer reversiblen chemischen Reaktion, bei dem die Hinreaktion gleich schnell wie die Rückreaktion abläuft.
Chemische Reaktionsgleichung (Abschn. 4.1, S. 50). Wiedergabe einer chemischen Reaktion mit den Formeln und Stoffmengen der beteiligten Substanzen.
Chemisches Symbol (Abschn. 1.2, S. 23). Durch internationale Vereinbarung festgelegte Abkürzung aus ein, zwei oder drei Buchstaben zur Bezeichnung eines Elements.
Chemische Transportreaktion (Abschn. 29.5, S. 454). Reaktion, die zur Reinigung von Stoffen dienen kann. Die unterschiedliche Lage eines chemischen Gleichgewichts bei verschiedenen Temperaturen wird dazu genutzt, bei einer Temperatur eine flüchtige Verbindung zu bilden und diese bei einer anderen Temperatur an einem anderen Ort wieder zu zersetzen.
Chemische Verschiebung (Abschn. 13.2, S. 202). Verschiebung eines Resonanz-Signals bei der NMR-Spektroskopie aufgrund der chemischen Umgebung eines Atoms.
Chemisorption (Abschn. 16.8, S. 263). Adsorption aufgrund von chemischen Bindungen zwischen einem adsorbierten Stoff und der Oberfläche des adsorbierenden Feststoffes; dadurch werden die chemischen Eigenschaften der adsorbierten Moleküle verändert und Katalyseprozesse ermöglicht.
Chiraler Pool (Abschn. 33.2, S. 546). Natürlich vorkommende enantiomerenreine Verbindungen, die sich als Edukte zur Synthese chiraler Moleküle eignen.
Chirales Molekül oder **Ion** (Abschn. 30.4, S. 484; Abschn. 33.1, S. 542). Molekül oder Ion, das mit seinem Spiegelbild nicht zur Deckung gebracht werden kann. Es hat weder ein Inversionszentrum noch eine Spiegelebene.
Cholesterische Phase (Abschn. 12.6, S. 193). Flüssigkristalline Phase mit spiralförmig angeordneten Molekülen.
Chromatographie (Abschn. 1.3.2, S. 27). Stofftrennung in einem bewegten Medium (mobile Phase) unter Ausnutzung

der unterschiedlich starken Adsorption an einem feststehenden Medium (stationäre Phase).

***Cis-trans*-Isomerie** (Abschn. 27.7, S. 412; Abschn. 30.4, S. 483; Abschn. 31.2, S. 501). Eine Art von Stereoisomerie, bei der sich die Isomeren in der Anordnung der Liganden um ein Zentralatom oder um eine Doppelbindung unterscheiden. Im *cis*-Isomeren sind zwei gleiche Liganden so nahe wie möglich beieinander, im *trans*-Isomeren sind sie so weit wie möglich auseinander.

Claisen-Kondensation (Abschn. 32.6, S. 531 f.). Reaktion, bei der aus zwei Molekülen Essigsäureethylester ein Molekül Acetessigester gebildet wird. Mit diesem lassen sich Substitutionsreaktionen durchführen, welche die Synthese von Ketonen und von Carbonsäuren ermöglichen.

Clathrat siehe Einschlussverbindung.

Claus-Prozess (Abschn. 26.7, S. 394 f.). Verfahren zur Gewinnung von Schwefel durch Oxidation von Schwefelwasserstoff mit Luftsauerstoff.

CLP-Verordnung (Abschn. 36.1, S. 616). Verordnung der Europäischen Union zur Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung gefährlicher Stoffe.

Codon (Abschn. 34.8, S. 578 f.). Portion aus einer Matrizen-RNA-Kette, die drei Basen umfasst, deren Sequenz der Code für eine bestimmte Aminosäure ist.

Coenzym (Abschn. 34.10, S. 585). Abspaltbarer, nichtproteinischer Bestandteil eines Enzyms, das chemisch in den katalysierten Vorgang eingreift indem es Atome oder Atomgruppen überträgt. Wichtige Coenzyme sind das Coenzym A zur Übertragung von Acetyl-Gruppen, Nicotinamid-adenindinucleotid (NAD) und NAD-Phosphat (NADP) zur Übertragung von Wasserstoff (Redoxvorgänge) sowie Adenosintriphosphat (ATP) zur Übertragung von Phosphat-Gruppen.

Cofaktor (Abschn. 34.10, S. 585). Nichtproteinischer Bestandteil eines Enzyms.

Coulombmeter siehe Silbercoulombmeter

Crack-Prozess (Abschn. 23.2.1, S. 366; Abschn. 31.1.2, S. 499). Verfahren, das bei der Erdöl-Raffination zur Umwandlung von höheren Kohlenwasserstoffen zu niedrigeren Kohlenwasserstoffen dient. Dabei kann Wasserstoff entstehen.

Cyanid-Laugerei (Abschn. 29.3, S. 448 f.). Verfahren, um Gold oder Silber mit Hilfe einer Cyanid-Lösung aus einem Erz herauszulösen (Bildung löslicher Cyanido-Komplexe).

Cyanin-Farbstoff (Abschn. 34.5, S. 569). Farbiges Polyen mit auxochromen Gruppen.

Cycloaddition (Abschn. 31.6, S. 506). Additionsreaktion unter Bildung eines ringförmigen Moleküls.

Cycloalkan (Abschn. 31.1, S. 497). Alkan mit ringförmiger Molekülstruktur.

Cyclotron (Abschn. 35.8.1, S. 604). Gerät, in dem geladene Teilchen unter dem Einfluss magnetischer und elektrischer Felder auf Spiralbahnen beschleunigt werden, um auf eine Zielsubstanz geschleudert zu werden.

D

Dalton-Gesetz der Partialdrücke (Abschn. 10.6, S. 159). Der Gesamtdruck eines Gasgemisches ist gleich der Summe der Partialdrücke aller anwesenden Gase.

Dampfdruck (Abschn. 11.5, S. 175). Druck des Dampfes, der mit einer Flüssigkeit oder einem Feststoff im Gleichgewicht steht.

Daniell-Element (Abschn. 22.5, S. 343). Galvanische Zelle mit Zink als Anode und Kupfer als Kathode.

De-Broglie-Beziehung (Abschn. 6.4.1, S. 80). Beziehung zwischen Wellenlänge λ und Impuls mv, wenn ein Teilchen als Welle beschrieben wird; $\lambda = h/mv$

Dehydrierende Cyclisierung (Abschn. 31.4, S. 503). Reaktion zur Gewinnung von Arenen aus Alkanen durch katalytische Abspaltung von Wasserstoff.

Dekantieren (Abschn. 1.3.1, S. 26). Abgießen einer Flüssigkeit von einem abgesetzten Feststoff.

Delokalisierte Bindung (Abschn. 9.6, S. 140 ff.). Molekülorbital, dessen Ladungswolke sich über mehr als zwei Atome erstreckt; siehe auch Mehrzentrenbindung.

Desoxyribonucleinsäure (DNA) (Abschn. 34.7, S. 576). Nucleinsäure, die aus Nucleotiden besteht, die Desoxyribose als Zuckerkomponente enthalten.

Destillation (Abschn. 1.3.2, S. 27; Abschn. 14.10, S. 221). Trennung einer flüssigen Lösung (homogenes Gemisch) in ihre Komponenten durch Verdampfung und Kondensation. Bei der **fraktionierten Destillation** (Rektifikation) wird der Vorgang in einer Kolonne vielfach wiederholt.

Diamagnetische Substanz (Abschn. 6.6, S. 90). Substanz, in der alle Elektronen gepaart sind. Sie wird von einem Magnetfeld abgestoßen.

Diastereo(iso)mere (Abschn. 30.4, S. 483; Abschn. 33.1, S. 542). Stereoisomere, die sich durch die geometrische Anordnung der Atome unterscheiden, ohne Enantiomere zu sein. Die Isomeren unterscheiden sich in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften.

Diazonium-Ion (Abschn. 32.9, S. 536 f.). Kation, in dem die Diazonium-Gruppe $-N{\equiv}N^+$ an einen aromatischen Rest gebunden ist.

Dichteste Kugelpackung (Abschn. 12.3, S. 187). Dichtest mögliche Packung von Kugeln; bei der hexagonal-dichtesten Kugelpackung sind hexagonale Kugelschichten mit der Stapelfolge *ABAB*… gepackt, bei der kubisch-dichtesten Kugelpackung ist die Stapelfolge *ABCABC*….

Dipol-Dipol-Kräfte (Abschn. 11.1, S. 170). Anziehungskräfte zwischen polaren Molekülen aufgrund der Anziehung zwischen entgegengesetzten Polen.

Dipolmoment (Abschn. 8.2, S. 118). Produkt aus dem Abstand zwischen den Ladungen und dem Betrag der Ladungen eines elektrischen Dipols.

Disperses System (Abschn. 14.13, S. 224 f.). Zwei- oder mehrphasiges System mit einer fein verteilten dispersen Phase in einem Dispersionsmittel.

Dispersionskräfte siehe London-Kräfte

Disproportionierung (Abschn. 15.3, S. 237). Reaktion, bei der eine Substanz gleichzeitig zum Teil oxidiert und zum Teil reduziert wird.

Dissoziationsenergie siehe Bindungsenergie
Dissoziationsgrad α (Abschn. 19.2, S. 293). Anteil der Gesamtkonzentration eines schwachen Elektrolyten, der zu Ionen dissoziiert ist.
DNA siehe Desoxyribonucleinsäure
Doppelbindung siehe kovalente Bindung
Doppel-Helix (Abschn. 34.7, S. 577). Sekundärstruktur von DNA, bestehend aus einer Spiralkette aus zwei zusammengelagerten, komplementären DNA-Ketten.
Dosis (Abschn. 35.6, S. 600; Abschn. 36.3, S. 626 f.). Aufgenommene Menge Strahlung oder einer Substanz pro Körpermasse.
Dosisleistung (Abschn. 35.6, S. 600). Absorbierte Energiedosis pro Zeiteinheit.
Dotierung (Abschn. 9.10, S. 149; Abschn. 12.5, S. 192). Gezielte Verunreinigung von Halbleitern, um deren elektrische Eigenschaften zu beeinflussen.
Downs-Zelle (Abschn. 29.4, S. 452). Elektrolyse-Zelle zur Gewinnung eines reaktiven Metalls wie Natrium durch Elektrolyse aus einem geschmolzenen Salz.
Dreifachbindung siehe kovalente Bindung
Drehachse (Abschn. 12.2, S. 185). Symmetrieelement, das zur Symmetrieoperation der Drehung gehört.
Druck (Abschn. 10.1, S. 152). Kraft pro Fläche.
$d^{10}s^2$-Ion. (Abschn. 7.6, S. 109) Kation mit der Elektronenkonfiguration $(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^{10}ns^2$ für die Außenelektronen.
Düngemittel (Abschn. 27.3, S. 407; Abschn. 27.10, S. 419 f.; Abschn. 27.12, S. 422). Stoffe, die von Pflanzen zum Aufbau von Proteinen und anderen lebenswichtigen Verbindungen benötigt werden. Ammoniumsalze, Nitrate und Phosphate sind wichtige Bestandteile.

E

Edelgase (Abschn. 6.8, S. 93; Abschn. 6.9, S. 96; Kap. 25, S. 384). Elemente der 0. Gruppe des Periodensystems mit Elektronenkonfiguration ns^2np^6 für die Schale mit der höchsten Hauptquantenzahl n (bzw. $1s^2$ bei Helium). Sie zeichnen sich durch besondere chemische Reaktionsträgheit aus.
Edelgaskonfiguration (Abschn. 6.8, S. 93 ff.; Abschn. 7.4, S. 106; Abschn. 7.6, S. 109). Elektronenkonfiguration $1s^2$ oder ns^2np^6, die besonders stabil ist.
Edle und unedle Metalle (Abschn. 22.7, S. 348; Abschn. 29.10, S. 471). Edelmetalle haben ein Normalpotenzial $E_0 > 0$ V und sind dementsprechend schwer oxidierbar. Je negativer das Normalpotenzial, desto unedler ist das Metall.
Edman-Abbau (Abschn. 34.6, S. 575). Verfahren zum Abbau eines Proteins um dessen Aminosäure-Sequenz zu bestimmen.
Edukt siehe Reaktand
e.e.-Wert siehe Enantiomerenüberschuss.
Effektive Atomgröße (Abschn. 7.1, S. 100). Aufgrund des Abstands zwischen Atomen ermittelte Größe eines Atoms. Je nach der Art der Bindung variiert die effektive Größe, die als Kovalenz-, Ionen-, Metall- oder Van-der-Waals-Radius zum Ausdruck gebracht wird.
Effektive Kollision (Abschn. 16.4.1, S. 256). Kollision zwischen Teilchen, die zu einer Reaktion führt.
Effusion (Abschn. 10.8, S. 162). Ausströmung eines Gases.
Einatomiges Ion (Abschn. 3.1.2, S. 42). Geladenes Atom.
Einfachbindung siehe kovalente Bindung
Einlagerungshydrid (Abschn. 23.3, S. 367). Wasserstoff-Verbindung eines Übergangsmetalls, in der H-Atome in nichtstöchiometrischer Menge in die Lücken der Metallatompackung eingelagert sind.
Einlagerungsverbindung (Intercalationsverbindung) (Abschn. 28.2, S. 428). Verbindung bei der Atome, Ionen oder Moleküle zwischen die Schichten oder in Hohlräume einer anderen Verbindung in wechselnden Mengen eingelagert sind.
Einprotonige Säure (Abschn. 15.4, S. 239). Säure, die nur ein Proton pro Molekül abgeben kann.
Einsames Elektronenpaar (freies oder **nichtbindendes Elektronenpaar)** (Abschn. 8.1, S. 116). Valenzelektronenpaar, das nicht an einer kovalenten Bindung beteiligt ist.
Einschlussverbindung (Clathrat) (Abschn. 11.2, S. 173). Verbindung, bei der Atome oder Moleküle in ein Gerüst anderer Atome eingeschlossen sind.
Elektrische Leitfähigkeit (Abschn. 9.9, S. 147; Abschn. 22.1, S. 338). Maß für die Fähigkeit eines Stoffes, den elektrischen Strom zu leiten. Maßeinheit: Siemens ($S = \Omega^{-1}$).
Elektrode (Abschn. 22.2, S. 339). Metallisch leitender Gegenstand, der zur Zu- oder Ableitung von elektrischem Strom in einen Elektolyten eingetaucht ist.
Elektrolyse (Abschn. 22.3, S. 340; Abschn. 22.4, S. 341). Chemische Reaktion, die durch elektrischen Strom bewirkt wird.
Elektrolyt (Abschn. 14.11, S. 223). Ein Stoff, der in wässriger Lösung Ionen bildet.
Elektrolytische Leitung (Abschn. 22.2, S. 339). Leitung von elektrischem Strom durch die Wanderung von Ionen durch eine Salzschmelze oder -lösung.
Elektromagnetische Strahlung (Abschn. 6.1, S. 73). Strahlung, die sich im Vakuum mit Lichtgeschwindigkeit ($c = 2{,}9979 \cdot 10^8$ m/s) ausbreitet und je nach Experiment als Welle oder als Strahl von Photonen beschrieben wird.
Elektromotorische Kraft (EMK) (Abschn. 22.6, S. 344; Abschn. 22.8, S. 349). Potenzialdifferenz zwischen den Elektroden einer galvanischen Zelle; sie ist ein Maß für die Tendenz zum Ablaufen einer Redoxreaktion.
Elektron (Abschn. 2.2, S. 33). Subatomares Teilchen mit der Masse 0,00055 u und Ladung $-e$ (Elementarladung).
Elektronegativität (Abschn. 8.3, S. 119). Ein Maß für die relative Fähigkeit eines Atoms, Elektronen eines anderen Atoms an sich zu ziehen.
Elektronenaffinität (Abschn. 7.3, S. 103). Die erste Elektronenaffinität ist die Energie, die umgesetzt wird, wenn in einem Gas ein Atom im Grundzustand ein Elektron aufnimmt. Die zweite Elektronenaffinität bezieht sich auf die Aufnahme eines zweiten Elektrons usw.

Elektronen-Einfang (Abschn. 35.3.4, S. 594). Radioaktiver Prozess, bei dem ein Kern ein inneres Orbital-Elektron einfängt, wodurch ein Proton in ein Neutron umgewandelt wird.
Elektronenkonfiguration (Abschn. 6.6, S. 88 ff.). Anordnung der Elektronen in einem Atom (Verteilung auf die Orbitale).
Elektrophile Addition (Abschn. 31.5, S. 505). Additionsreaktion, die durch den Angriff einer elektrophilen Gruppe (Lewis-Säure) an die π-Elektronen eines Alkens oder Alkins eingeleitet wird.
Elektrophile Substitution (Abschn. 31.7, S. 507). Substitutionsreaktion, die vor allem bei Arenen von Bedeutung ist. Die Reaktion wird durch Angriff einer elektrophilen Gruppe an das π-Elektronensystem des Arens eingeleitet.
Elektrophile Verdrängungsreaktion (Abschn. 18.5, S. 286). Reaktion, bei der eine Lewis-Säure eine andere, schwächere Lewis-Säure verdrängt.
Elektrophorese (Abschn. 1.3.2, S. 28). Chromatographisches Trennverfahren unter dem Einfluss einer elektrischen Spannung.
Elektrostahl-Verfahren (Abschn. 29.5, S. 455). Verfahren zur Gewinnung von Stahl aus Roheisen und Schrott in einem elektrischen Lichtbogen.
Element (Abschn. 1.2, S. 23 f.). Stoff, der in keine einfacheren Stoffe zerlegt werden kann.
Elementarladung e (Abschn. 2.2.1, S. 34). $e = 1{,}6022 \cdot 10^{-19}$ C. Das Elektron hat eine negative, das Proton eine positive Elementarladung.
Elementarzelle (Abschn. 12.2, S. 183). Kleinste Baueinheit, aus der sich durch wiederholtes Aneinanderreihen ein Kristall aufgebaut denken lässt.
Eliminierungsreaktion (Abschn. 32.1, S. 515). Umkehrung der Additionsreaktion: von zwei benachbarten C-Atomen wird je ein daran gebundener Substituent abgespalten, unter Bildung einer π-Bindung.
Empirische Formel (Abschn. 3.2, S. 43; Abschn. 3.5, S. 46). Chemische Formel, die das einfachste ganzzahlige Verhältnis der Atome in einer Verbindung bezeichnet.
Emulsion (Abschn. 1.2, S. 25). Heterogenes Gemisch aus zwei Flüssigkeiten.
Enantiomere (optische Isomere) (Abschn. 30.4, S. 483 f.; Abschn. 33.1, S. 542). Stereoisomere, bei denen das eine chirale Molekül das Spiegelbild des anderen ist. Enantiomere haben gleiche physikalische Eigenschaften, ausgenommen ihr Verhalten gegen polarisiertes Licht.
Enantiomerenüberschuss (Abschn. 33.2, S. 546). Zahl, die angibt, in welchem Überschuss ein Enantiomeres gegenüber dem anderen vorhanden ist.
Enantioselektive Synthese (Abschn. 33.2, S. 546). Reaktion, bei der chirale Moleküle aus achiralen Edukten mit Hilfe eines chiralen Katalysators hergestellt werden.
Endotherme Reaktion (Abschn. 5.4, S. 63). Chemische Reaktion unter Aufnahme von Wärme.
Energie (Abschn. 5.1, S. 60). Die Fähigkeit, Arbeit zu leisten.
Enthalpie H (Abschn. 5.4, S. 62 f.; Abschn. 21.2, S. 325). Thermodynamische Funktion, definiert durch $H = U + pV$. Für eine Reaktion bei konstantem Druck entspricht die **Reaktionsenthalpie** $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$ der umgesetzten Wärme.
Entropie S (Abschn. 21.3, S. 326; Abschn. 21.4, S. 328 f.). Ein Maß für die Unordnung. Bei der Wärmeabgabe oder -aufnahme ΔH ist $\Delta S_{Umg} = -\Delta H/T$ die Entropieänderung der Umgebung.
Enzym (Abschn. 16.8, S. 265 f.; Abschn. 34.10, S. 584). Biochemischer Katalysator, der selbst ein Protein oder Proteid ist.
e_g-Orbitale (Abschn. 30.5, S. 485 f.). Ein Satz von zwei entarteten d-Orbitalen in einem oktaedrischen Komplex.
Erdalkalimetall (Abschn. 29.7, S. 458). Element der zweiten Hauptgruppe: Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra.
Erz (Abschn. 29.2, S. 446). Natürlich vorkommendes Material, aus dem ein oder mehrere Metalle (oder andere Stoffe) wirtschaftlich gewonnen werden können.
Erzanreicherung (Abschn. 29.3, S. 447). Verfahren, um die erwünschten Mineralien eines Erzes von der Gangart abzutrennen.
Ester (Abschn. 32.6, S. 529). Verbindung mit der Atomgruppe $R^1{-}CO{-}OR^2$ (R^1, R^2: Alkyl- oder Aryl-Rest).
Ether (Abschn. 32.4, S. 520). Verbindung, in der zwei Alkyl- oder Aryl-Reste über ein Sauerstoff-Atom miteinander verbunden sind: $R^1{-}O{-}R^2$ (R^1, R^2: Alkyl- oder Aryl- Rest).
Exotherme Reaktion (Abschn. 5.4, S. 63). Chemische Reaktion unter Abgabe von Wärme.
Extraktion (Abschn. 1.3.1, S. 26; Abschn. 1.3.2, S. 27). Herauslösen eines reinen Stoffes aus einem homogenen oder heterogenen Gemisch.

F

Fällung (Abschn. 15.1, S. 230). Reaktion in einer Lösung, bei der eine unlösliche Verbindung, ein *Niederschlag,* gebildet wird.
Faltblattstruktur (β-Schicht) (Abschn. 34.6, S. 573). Eine der möglichen Sekundärstrukturen von Proteinen. Protein-Ketten sind parallel oder gegenläufig parallel („antiparallel") über Wasserstoff-Brücken aneinandergelagert.
Faraday-Gesetz (Abschn. 22.4, S. 341). Um durch Elektrolyse ein Äquivalent eines Stoffes umzusetzen, werden $F = 96\,485$ C benötigt; F ist die Faraday-Konstante, sie entspricht der elektrischen Ladung von 1 mol Elektronen.
Fette und Öle (Abschn. 34.3, S. 564). Gemische aus Estern des Glycerins mit Fettsäuren; Fette sind bei Raumtemperatur fest, Öle sind flüssig.
Fettsäure (Abschn. 34.3, S. 564 f.). Gesättigte oder ungesättigte Monocarbonsäure, in der Regel mit 12 – 20 C-Atomen.
Filtrieren (Abschn. 1.3.1, S. 26). Trennung eines festen von einem flüssigen oder gasförmigen Stoff mit einem Filter.
Flächenzentriertes Kristallgitter (Abschn. 12.2, S. 186; Abschn. 12.3, S. 187 f.). Kristallgitter, bei dem sich durch Translation symmetrieäquivalente Punkte in den Ecken und in allen Flächenmitten der Elementarzelle befinden.
Flotation (Abschn. 29.3, S. 448). Ein Erzanreicherungsverfahren; gemahlenes Erz wird mit einem Tensid und Wasser

angerührt. Eingeblasene Luft erzeugt einen Schaum, der das gewünschte Mineral mitreißt.

Flüssigkristall (Abschn. 12.6, S. 193). Flüssigkeit mit einer kristallähnlichen partiellen Ordnung.

FMO-Theorie siehe Grenz-Molekül-Orbital-Theorie.

Formalladung (Abschn. 8.4, S. 121). Eine willkürlich einem Atom zugewiesene elektrische Ladung, die sich ergibt, wenn die Bindungselektronen gleichmäßig auf die beteiligten Atome aufgeteilt werden. Formalladungen sind nützlich zur Bewertung und Interpretation von Formeln, Strukturen und Eigenschaften von Molekülen und Molekül-Ionen, geben aber nicht die tatsächliche Ladungsverteilung wieder.

Fraktionierte Destillation siehe Destillation

Frasch-Verfahren (Abschn. 26.7, S. 394). Verfahren, um verflüssigten Schwefel aus unterirdischen Lagerstätten zu fördern.

Freie Enthalpie G (Abschn. 21.4, S. 328). Thermodynamische Funktion $G = H - TS$. Für Reaktionen bei konstantem Druck und konstanter Temperatur ist die **freie Reaktionsenthalpie** $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

Freie Standard-Bildungsenthalpie ΔG_f^0 (Abschn. 21.5, S. 330). Freie Reaktionsenthalpie einer Reaktion, bei der ein Mol einer Verbindung in ihren Standardbedingungen aus den Elementen in ihren Standardbedingungen entsteht.

Freies Elektronenpaar siehe einsames Elektronenpaar

Frenkel-Defekt (Abschn. 12.5, S. 192). Defekt in einem Kristall, bei dem sich Ionen auf Zwischengitterplätzen befinden und Leerstellen hinterlassen haben.

Fulleren (Abschn. 28.2, S. 428). Kohlenstoff-Modifikation, die aus käfigartigen Molekülen besteht, z. B. C_{60}.

Funktionelle Gruppe, Substituent (Abschn. 31.5, S. 504; Kap. 32, S. 512). Atomgruppe (oder Atom), die anstelle eines Wasserstoff-Atoms in einem Kohlenwasserstoff-Molekül gebunden ist.

Furanose (Abschn. 34.2, S. 562). Monosaccarid mit Fünfring-Struktur.

G

Galvanische Zelle (Voltaische Zelle) (Abschn. 22.5, S. 343; Abschn. 22.14, S. 358). Zelle, in der eine Redoxreaktion zur Gewinnung von elektrischer Energie ausgenutzt wird.

Gamma-Strahlung (Abschn. 35.3.2, S. 593). Energiereiche elektromagnetische Strahlung, die bei radioaktiven Prozessen abgestrahlt wird.

Gangart (Abschn. 29.2, S. 446). Unerwünschtes Gestein in einem Erz.

Gashydrat (Abschn. 11.2, S. 173). Einschlussverbindung aus Gasmolekülen in einem festen Gerüst aus Wasser-Molekülen.

Gay-Lussac-Gesetze (Abschn. 10.3, S. 155). Bei konstantem Druck ist das Volumen eines Gases proportional zur absoluten Temperatur. Bei konstantem Volumen ist der Druck eines Gases proportional zur absoluten Temperatur.

Gefahrenpiktogramm (Abschn. 36.1, S. 616 f.). Bildliches Symbol, das auf eine gefährliche Eigenschaften wie akut toxisch, hautätzend, hautreizend, krebserzeugend, extrem entzündbar, leicht entzündbar, entzündbar, brandfördernd, explosiv oder gewässerschädigend hinweist.

Gefährlicher Stoff (Gefahrstoff) (Abschn. 36.1, S. 616). Stoff, von dem physikalische Gefahren, Gesundheitsgefahren oder Umweltgefahren ausgehen, die in der europäischen CLP-Verordnung aufgezählt sind.

Gefahrstoffverordnung (Abschn. 36.2, S. 622 f.). Auf dem deutschen Chemikaliengesetz beruhende Verordnung, die den Umgang mit Gefahrstoffen regelt (ausgenommen Stoffe, für die spezielle Gesetze und Verordnungen gelten). Entsprechende Verordnungen gibt es in Österreich und der Schweiz.

Gefrierpunkt, Schmelzpunkt (Abschn. 11.8, S. 177). Temperatur, bei der Flüssigkeit und Feststoff miteinander im Gleichgewicht sind.

Gefrierpunktserniedrigung ΔT_G (Abschn. 14.8, S. 218). Absenkung des Gefrierpunkts eines Lösungsmittels, wenn ein nichtflüchtiger Stoff darin gelöst ist; $\Delta T_G = E_G \cdot b$ (E_G = molale Gefrierpunktserniedrigung, b = Molalität).

Gefriertrocknung (Abschn. 11.9, S. 178). Schonende Trocknung von feuchten Stoffen durch Sublimation des gefrorenen Wassers im Vakuum.

Geiger-Müller-Zähler (Abschn. 35.4, S. 595). Gerät zur Messung von radioaktiver Strahlung. Die Strahlen ionisieren ein Gas zwischen zwei Elektroden und verursachen elektrische Impulse, die gezählt werden.

Gel (Abschn. 14.13, S. 225). Gallertartiges zweiphasiges Material.

Geminal (Abschn. 32.5, S. 522). Zwei gleiche Gruppen an einem Atom. Geminale Bindungen: benachbarte Bindungen am selben Atom.

Gemisch (Abschn. 1.2, S. 24). Stoff, der aus mehreren reinen Stoffen in nicht festgelegtem Mengenverhältnis besteht. *Homogene Gemische* haben einheitliche Erscheinung, *heterogene Gemische* bestehen aus mehreren Phasen.

Genauigkeit (Abschn. 1.5, S. 29). Aussage über die Fehlerstreuung und über systematische Fehler bei einer Messung.

Genetischer Code (Abschn. 34.8, S. 578 f.). Basentripletts in Matrizen-RNA, welche die Proteinsynthese steuern.

Gentechnik (Abschn. 34.9, S. 580). Verfahren zum Eingriff in genetisches Material

Geologische Altersbestimmung (Abschn. 35.7.1, S. 602). Methode zur Bestimmung des Alters eines Minerals durch Messung der Radioaktivität von Elementen aus einer radioaktiven Zerfallsreihe.

Geometrische Isomere siehe Stereoisomere

Gerüststruktur (Abschn. 12.1, S. 182 f.). Kristall, bei dem Atome zu einem dreidimensionalen Netzwerk kovalent miteinander verknüpft sind.

Gesättigter Kohlenwasserstoff (Abschn. 31.1, S. 495). Alkan. Gesättigte Verbindungen enthalten keine CC-Mehrfachbindungen.

Geschwindigkeitsbestimmender Schritt (Abschn. 16.6, S. 259). Der langsamste Schritt bei einer mehrstufigen Reaktion; von ihm hängt die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion ab.

Geschwindigkeitsgesetz (Abschn. 16.2, S. 250). Mathematischer Ausdruck, der die Reaktionsgeschwindigkeit und die Reaktandenkonzentrationen in Beziehung setzt.
Geschwindigkeitskonstante (Abschn. 16.2, S. 250). Proportionalitätskonstante in einem Geschwindigkeitsgesetz.
Gesetz der Erhaltung der Masse (Abschn. 1.1, S. 22; Abschn. 2.1, S. 33). Im Verlaufe einer chemischen Reaktion wird Masse weder verloren noch gewonnen.
Gesetz der konstanten Proportionen (Abschn. 1.2, S. 24; Abschn. 2.1, S. 33). Eine Verbindung enthält immer die gleichen Elemente im gleichen Massenverhältnis.
Gesetz der konstanten Wärmesummen siehe Satz von Hess
Gillespie-Nyholm-Theorie siehe Valenzelektronenpaar-Abstoßungstheorie.
Gitterenergie (Abschn. 7.5, S. 106). Freigesetzte Energie, wenn Ionen aus dem Gaszustand zu einem Ionenkristall zusammengefügt werden.
Gitterkonstanten, Gitterparameter (Abschn. 12.2, S. 183). Die Kantenlängen *a, b,* und *c* sowie die Winkel α, β und γ zwischen den Kanten einer Elementarzelle.
Gleichgewichtskonstante *K* (Abschn. 17.1, S. 269 bis Abschn. 17.3, S. 273 ff.). Die Konstante im Massenwirkungsgesetz. Wird es mit Stoffmengenkonzentrationen formuliert, so erhält sie das Symbol K_c, wird es mit Partialdrücken von Gasen formuliert, so ist das Symbol K_p.
Gleichionige Zusätze (Abschn. 20.2, S. 315). Wird einer Lösung eine an einem Gleichgewicht beteiligte Ionenart zugesetzt, so verschiebt sich das Gleichgewicht. Gleichionige Zusätze verringern im Allgemeinen die Löslichkeit von schwerlöslichen Verbindungen.
Global harmonisiertes System (**GHS**) (Abschn. 36.1, S. 616). Weltweit gültige Methode zur Einstufung und Kennzeichnung von gefährlichen Stoffen.
Glycolyse (Abschn. 34.10, S. 586). Erster Schritt beim Glucose-Abbau im Organismus und bei der alkoholischen Gärung.
Goldschmidt-Verfahren siehe Thermit-Verfahren
Graham-Effusionsgesetz (Abschn. 10.8, S. 162). Die Ausströmungsgeschwindigkeit eines Gases ist umgekehrt proportional zur Wurzel seiner Dichte oder zur Wurzel seiner molaren Masse.
Gray (Abschn. 35.6, S. 600). Maß für die absorbierte Energiedosis. 1 Gray = 1 J/kg.
Grenz-Molekül-Orbital-Theorie (FMO-Theorie) (Abschn. 31.6, S. 507). Theorie zur Deutung des Ablaufs chemischer Reaktionen.
Grenz-Orbital (Abschn. 9.6, S. 141). HOMO und LUMO sind die Grenzorbitale.
Grignard-Verbindung (Abschn. 32.2, S. 516). Organomagnesium-Verbindung der Zusammensetzung R—MgX (R: Alkyl- oder Aryl-Rest; X: Halogen-Atom).
Grundzustand (Abschn. 6.2.1, S. 75). Zustand mit der geringsten möglichen Energie für ein Atom oder Molekül.
Gruppe (Abschn. 6.3, S. 77). Einander ähnliche Elemente, die im Periodensystem in einer Spalte stehen.

H

Haber-Bosch-Verfahren (Abschn. 27.6, S. 409). Syntheseverfahren zur Gewinnung von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff bei hohem Druck, hoher Temperatur und in Anwesenheit eines Katalysators.
Halbacetal (Abschn. 32.4, S. 521). Verbindung, in der eine OH- und eine OR-Gruppe an dasselbe C-Atom gebunden sind (R: Alkyl-Gruppe).
Halbleiter (Abschn. 9.10, S. 149). Stoff, der den elektrischen Strom schlecht leitet. *n*- und *p*-Halbleiter: Halbleiter, die durch Dotierung mit einem elektronenreicheren (*n*) bzw. elektronenärmeren (*p*) Element hergestellt wurden.
Halbwertszeit (Abschn. 16.3, S. 252 ff.; Abschn. 35.5, S. 596 f.). Benötigte Zeit, bis bei einer Reaktion die Hälfte der Reaktanden verbraucht ist. Bei radioaktiven Substanzen: Zeit, die vergeht, bis die Hälfte der Probe zerfallen ist.
Halbzelle (Abschn. 22.5, S. 343; Abschn. 22.7, S. 345). Hälfte einer galvanischen Zelle, in der entweder eine Oxidation oder eine Reduktion abläuft.
Hall-Héroult-Prozess (Abschn. 29.4, S. 452). Prozess zur elektrolytischen Gewinnung von Aluminium aus Aluminiumoxid in einer Na_3AlF_6-Schmelze.
Halogen (Kap. 24, S. 370). Element der siebten Hauptgruppe des Periodensystems (Gruppe 17): F, Cl, Br, I, At.
Halogenat (Abschn. 24.6, S. 378, S. 381). Verbindung mit dem Anion XO_3^- (X: Cl, Br oder I).
Halogenido-Komplex (Abschn. 24.5, S. 378). Anionischer Komplex, der durch Anlagerung von Halogenid-Ionen an ein Halogenid-Molekül entsteht.
Halogenwasserstoff (Abschn. 24.3, S. 375). Gasförmige Verbindung der Zusammensetzung HX (X: F, Cl, Br, I). Die wässrigen Lösungen sind sauer und heißen Flusssäure und Salzsäure für HF(aq) bzw. HCl(aq).
Häm-Gruppe (Abschn. 30.1, S. 480; Abschn. 34.5, S. 570; Abschn. 34.6, S. 575; Abschn. 34.10, S. 586 f.). Substituiertes, eisenhaltiges Porphyrin, das im roten Blutfarbstoff enthalten ist.
Hauptgruppen (Abschn. 6.3, S. 79; Abschn. 6.7, S. 92; Abschn. 6.9, S. 96). Elemente, bei denen als letztes ein *s*- oder *p*-Orbital besetzt wurde.
Hauptquantenzahl *n* (Abschn. 6.5, S. 84). Quantenzahl für die Energieschale, zu der ein Elektron gehört; $n = 1, 2, 3, \ldots$
1. Hauptsatz der Thermodynamik (Abschn. 21.1, S. 324). Energie kann von einer Form in eine andere umgewandelt werden, sie kann aber weder vernichtet noch erzeugt werden.
2. Hauptsatz der Thermodynamik (Abschn. 21.3, S. 326). Jeder freiwillig ablaufende Prozess ist mit einer Zunahme der Entropie verbunden.
3. Hauptsatz der Thermodynamik (Abschn. 21.6, S. 330). Bei 0 K ist die Entropie einer perfekten kristallinen Substanz null.
Heck-Reaktion (Abschn. 32.2, S. 516). Katalytische Reaktion um eine Alkyl-Gruppe an ein Alken zu knüpfen.
Heisenberg-Relation siehe Unschärferelation

Henderson-Hasselbalch-Gleichung (Abschn. 19.4, S. 300). Gleichung zur Berechnung des *p*H-Werts einer Pufferlösung: $pH = pK_s - \lg [c(HA)/c(A^-)]$.

Henry-Dalton-Gesetz (Abschn. 14.5, S. 212). Die Löslichkeit eines Gases in einer Flüssigkeit, mit der es nicht reagiert, ist proportional zum Partialdruck des Gases über der Lösung.

Hess-Satz siehe Satz von Hess

Heteroaren (Hetaren) (Abschn. 32.10, S. 538). Heterocyclisches Aren.

Heterocyclische Verbindung (Abschn. 32.10, S. 537). Verbindung mit einem ringförmigen Molekülgerüst, das außer Kohlenstoff-Atomen auch ein oder mehrere Atome eines anderen Elements enthält.

Heterogene Katalyse (Abschn. 16.8, S. 263). Reaktionsbeschleunigung an einem Katalysator, der in einer anderen Phase als die Reaktanden vorliegt.

Heterogenes Gleichgewicht (Abschn. 17.2.1, S. 273). Gleichgewicht, an dem Substanzen in verschiedenen Phasen beteiligt sind.

High-Spin-Komplex (Abschn. 30.5, S. 490). Komplex, bei dem die Konfiguration der *d*-Elektronen des Zentralatoms eine maximale Zahl von ungepaarten Elektronen hat.

Hochofen (Abschn. 29.4, S. 450). Ofen, in dem Eisenoxid mit Koks zu Eisen reduziert wird. Roheisen, Schlacke und Gichtgas sind die Produkte.

HOMO (Abschn. 9.6, S. 141; Abschn. 31.6, S. 506 f.). Höchstes besetztes Molekülorbital. Es hat maßgeblichen Einfluss auf den Ablauf chemischer Reaktionen.

Homogene Katalyse (Abschn. 16.8, S. 263). Reaktionsbeschleunigung durch einen Katalysator, der in der gleichen Phase wie die Reaktanden vorliegt.

Homologe Reihe (Abschn. 31.1, S. 495). Gruppe von Verbindungen, deren Vertreter sich der Reihe nach durch Einfügung von immer wieder der gleichen Atomgruppe in das Molekül ergeben. Die Alkane bilden eine homologe Reihe, deren Vertreter sich durch die Zahl der CH_2-Gruppen im Molekül unterscheiden.

Homolytische Spaltung oder **Homolyse** (Abschn. 16.6, S. 260; Abschn. 31.5, S. 504). Spaltung einer kovalenten Bindung, bei der jedes der beteiligten Atome eines der beiden Bindungselektronen behält.

Hormone (Abschn. 34.4, S. 567). Botenstoffe, die von einer Zelle abgegeben werden und in einer anderen Zelle bestimmte Reaktionen hervorrufen.

H-Sätze (bis 2009 R-Sätze) (Abschn. 36.1, S. 616). Hinweise auf besondere Gefahren (Tab. 36.3, S. 619).

Hückel-Regel (Abschn. 9.6, S. 142; Abschn. 31.4, S. 503). Delokalisierte π-Bindungssysteme mit $4n + 2$ Elektronen sind besonders stabil (aromatische Verbindungen; n = Zahl der π-Elektronen).

Hund-Regel (Abschn. 6.6, S. 89). Die Orbitale einer Unterschale werden so besetzt, dass eine maximale Zahl von ungepaarten Elektronen (mit parallelem Spin) resultiert.

Hybridisierung (Abschn. 9.3, S. 133 f.). Mathematisches Verfahren, bei dem Wellenfunktionen von Atomorbitalen kombiniert werden, um Wellenfunktionen für einen neuen Satz von gleichwertigen Orbitalen zu erhalten. Hybridorbitale werden so gewählt, dass sie der tatsächlichen Struktur eines Moleküls entsprechen.

Hydratation (Abschn. 14.2, 14.3, S. 210). Umhüllung von in Wasser gelösten Teilchen durch Wasser-Moleküle aufgrund von anziehenden Kräften.

Hydratationsenthalpie (Abschn. 14.3, S. 210; Abschn. 14.4, S. 211). Energie, die freigesetzt wird, wenn Ionen aus dem Gaszustand in hydratisierte Ionen in wässriger Lösung überführt werden.

Hydratisomerie (Abschn. 30.4, S. 483). Eine Art Konstitutionsisomerie, bei der zwei Komplex-Verbindungen sich darin unterscheiden, ob Wasser-Moleküle als Liganden im Komplex oder als getrennte Moleküle im Kristall vorhanden sind.

Hydrid-Ion (Abschn. 23.3, S. 367). Das H^--Ion, das isoelektronisch zum Helium-Atom ist und in den *salzartigen Hydriden* der Alkali- und Erdalkalimetalle vorkommt.

Hydrolyse (Abschn. 19.6, S. 304). Spaltung kovalenter Bindungen durch eine Reaktion mit Wasser.

Hypervalentes Atom (Abschn. 9.8, S. 144). Atom, bei dem das Valenzelektronen-Oktett überschritten ist.

Hypohalogenit (Abschn. 24.6, S. 378 ff.). Verbindung mit dem Anion XO^- (X: Cl, Br, I).

I

Ideale Gaskonstante R (Abschn. 10.3, S. 154). Proportionalitätskonstante im idealen Gasgesetz;
$R = 8{,}3145\ \text{kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$.

Ideale Lösung (Abschn. 14.7, S. 216). Lösung, die dem Raoult-Gesetz gehorcht.

Ideales Gasgesetz (Zustandsgleichung eines idealen Gases) (Abschn. 10.3, S. 154). Druck p, Volumen V, Stoffmenge n und Temperatur T eines Gases hängen über die ideale Gaskonstante R gemäß $pV = nRT$ miteinander zusammen.

Indikator (Abschn. 15.7, S. 242; Abschn. 19.3, S. 297). Substanz, die bei einer Titration das Erreichen des Äquivalenzpunktes anzeigt. Ein Säure-Base-Indikator hat verschiedene Farben bei verschiedenen *p*H-Werten.

Induktiver Effekt (Abschn. 31.7, S. 509). Beeinflussung der Elektronenverteilung in einem Molekül durch die Elektronegativität eines Atoms. Elektronegative Atome ziehen Elektronen an sich (–*I*-Effekt); elektropositive Atome lassen Elektronen von sich abziehen (+*I*-Effekt).

Inerter Komplex (Abschn. 30.2, S. 481). Komplex, der kinetisch stabil ist und an Liganden-Austauschreaktionen nicht oder nur langsam teilnimmt.

Innenzentriertes Kristallgitter (Abschn. 12.2, S. 186). Kristallgitter, bei dem sich durch Translation symmetrieäquivalente Punkte in den Ecken und in der Mitte der Elementarzelle befinden.

Innere Energie U (Abschn. 5.4, S. 62; Abschn. 21.1, S. 324). Der Energieinhalt eines Systems. Die **Reaktionsenergie** ΔU ist die Differenz der inneren Energien von Produkten und Reaktanden.

Innere Schale (Abschn. 6.7, S. 92). Schale mit einer niedrigeren Hauptquantenzahl als die der höchsten besetzten Schale.

Intercalationsverbindung siehe Einlagerungsverbindung.

Interhalogen-Verbindung (Abschn. 24.4, S. 376). Verbindung aus zwei Halogenen.
Intermediat siehe reaktive Zwischenstufe.
Intermolekulare Kräfte, Van-der-Waals-Kräfte (Abschn. 11.1, S. 170). Kräfte zwischen Molekülen, die diese in Feststoffen und Flüssigkeiten aneinander halten.
Inversions(dreh)achse (Abschn. 12.2, S. 185). Symmetrieelement, das zur Symmetrieoperation der Inversionsdrehung gehört.
Inversionspunkt (Symmetriezentrum) (Abschn. 12.2, S. 185). Symmetrieelement, das zur Symmetrieoperation der Inversion gehört.
Ion (Abschn. 2.6, S. 37; Abschn. 3.1.2, S. 42). Ein Teilchen, das aus einem oder mehreren Atomen besteht und eine elektrische Ladung trägt, die positiv oder negativ sein kann.
Ionenaustauscher (Abschn. 28.6, S. 436). Ein Kationenaustauscher hat eine anionische Gerüststruktur und bewegliche Kationen, die gegen andere Kationen ausgetauscht werden können. Bei einem Anionenaustauscher ist es umgekehrt.
Ionenbindung (Abschn. 7.4, S. 105). Anziehende Kraft, die negative und positive Ionen zusammenhält und zu einem Ionenkristall führt. Sie kommt durch den Übergang von Elektronen von einer Atomsorte auf eine andere zustande.
Ionenprodukt bei schwerlöslichen Verbindungen (Abschn. 20.2, S. 314 f.). Das wie beim Löslichkeitsprodukt gebildete mathematische Produkt der Ionenkonzentrationen einer Lösung. Ist es größer als das Löslichkeitsprodukt, so kommt es zur Fällungsreaktion.
Ionenprodukt des Wassers (Abschn. 19.1, S. 291). Produkt aus der H^+(aq)-Ionenkonzentration mit der OH^-(aq)-Ionenkonzentration in wässrigen Lösungen; bei 25 °C: $c(H^+) \cdot c(OH^-) = K_W = 10^{-14}\ mol^2/L^2$.
Ionenradius (Abschn. 7.7, S. 110). Radius für die effektive Größe eines einatomigen Ions in einem Ionengitter. Er wird aus den Abständen zwischen den Ionen berechnet.
Ionenverbindung (Abschn. 7.4, S. 105). Verbindung, die aus Kationen und Anionen aufgebaut ist und durch die elektrostatische Anziehung zwischen ihnen zusammengehalten wird.
Ionisationsisomerie (Abschn. 30.4, S. 483). Konstitutionsisomerie, bei der zwei Komplex-Verbindungen sich darin unterscheiden, ob sich ein Ion außerhalb oder als Ligand innerhalb der Koordinationssphäre des Komplexes befindet.
Ionische Flüssigkeit (Abschn. 14.15, S. 226). Ionische Verbindung mit einem Schmelzpunkt unter 100 °C.
Ionisierungsenergie (Abschn. 6.2, S. 76; Abschn. 7.2, S. 101). Aufzuwendende Energie, um einem Atom oder Ion das am schwächsten gebundene Elektron zu entreißen. Die erste Ionisierungsenergie betrifft das erste Elektron eines Atoms, die zweite das zweite Elektron usw.
Isoelektronisch (Abschn. 7.4, S. 105). Teilchen mit gleicher Elektronenkonfiguration.
Isolator (Abschn. 9.9, S. 148). Substanz mit einem voll besetzten Valenzband, das durch eine breite verbotene Zone von einem Leitfähigkeitsband getrennt ist, so dass Valenzelektronen keinen elektrischen Strom leiten können.
Isolierte Doppelbindung (Abschn. 31.2, S. 501). Doppelbindung, die in einem Molekül durch mindestens zwei Einfachbindungen von einer anderen Mehrfachbindung getrennt ist.
Isomere (Abschn. 27.7, S. 412; Abschn. 30.4, S. 482; Abschn. 33.1, S. 541 f.). Verbindungen mit der gleichen Summenformel aber mit unterschiedlichen Strukturen. Isomere haben unterschiedliche chemische und physikalische Eigenschaften. Siehe auch: *cis-trans*-Isomerie, Diastereomere, Enantiomere, Hydratisomerie, Ionisationsisomerie, Konstitutionsisomere, Koordinationsisomerie, Stereoisomere.
Isomerisierung (Abschn. 31.1.2, S. 500). Reaktion, bei der Isomere ineinander überführt werden.
Isotaktisches Polymeres (Abschn. 33.3, S. 549 f.). Polymermolekül, bei dem alle Seitengruppen auf derselben Seite sind.
Isotope (Abschn. 2.7, S. 37 f.). Atome des gleichen Elements und daher gleicher Ordnungszahl, aber unterschiedlicher Massen- und Neutronenzahl.

J

Joule (Abschn. 5.1, S. 60). SI-Einheit für die Energie; $1\ J = 1\ N \cdot m = 1\ kg \cdot m^2/s^2$.
Joule-Thomson-Effekt (Abschn. 10.10, S. 165). Ein reales Gas kühlt sich bei Expansion ab.

K

Kalorie (Abschn. 5.2, S. 60). Ältere Einheit für Wärmeenergie. Sie entspricht der Energie, die zum Erwärmen von 1 g Wasser um 1 °C benötigt wird.
Kalorimeter (Abschn. 5.3, S. 61). Gerät zur Messung der umgesetzten Wärme bei chemischen oder physikalischen Vorgängen.
Kanalstrahlen oder positive Strahlen (Abschn. 2.3, S. 34 f.). Strahlen von positiven Ionen.
Katalysator (Abschn. 16.8, S. 262 f.). Substanz, die eine chemische Reaktion beschleunigt, ohne selbst verbraucht zu werden.
Kathode (Abschn. 22.2, S. 339). Elektrode, an der die Reduktion erfolgt.
Kathodenstrahl (Abschn. 2.2, S. 34). Strahl von Elektronen, die von der Kathode (negativen Elektrode) in einem evakuierten Rohr ausgehen.
Kation (Abschn. 3.1.2, S. 42; Abschn. 7.4, S. 105). Positiv geladenes Ion, entstanden durch Abgabe von einem oder mehreren Elektronen aus einem Atom oder einer Gruppe von kovalent miteinander verbundenen Atomen.
Kelvin (Abschn. 10.3, S. 155). SI-Einheit zur Temperaturmessung auf der absoluten Temperaturskala. Die Temperatur in Kelvin ergibt sich aus der Temperatur in °C durch Addition von 273,15.
Kernbindungsenergie (Abschn. 2.8, S. 39; Abschn. 35.9.1, S. 605). Das Energieäquivalent zum Massendefekt eines Atomkerns. Sie entspricht der Energie, die aufzubringen wäre, um den Atomkern in seine Nucleonen zu zerlegen.

Kernfusion (Abschn. 35.10, S. 609). Vorgang, bei dem sehr leichte Atomkerne zu größeren Kernen verschmolzen werden.

Kernmagnetische Resonanz-Spektroskopie (NMR-Spektroskopie) (Abschn. 13.2, S. 202). Methode zur Strukturaufklärung, bei der Atomkerne in einem Magnetfeld ihre Spin-Orientierung ändern.

Kernreaktor (Abschn. 35.9.3, S. 607). Apparat zur Durchführung der kontrollierten Kernspaltung, wobei Energie gewonnen wird.

Kernspaltung (Abschn. 35.9.2, S. 606). Vorgang, bei dem schwere Atomkerne in leichtere gespalten werden.

Kernspin (Abschn. 13.2, S. 202). Drehsinn eines Atomkerns, der für seine magnetische Eigenschaften verantwortlich ist. Er wird durch eine Kernspin-Quantenzahl *I* bezeichnet, die ganz- oder halbzahlig sein kann.

Kernumwandlung (Abschn. 35.8, S. 603). Vorgang, bei dem ein Atomkern nach Beschuss mit anderen Teilchen in einen anderen Kern umgewandelt wird.

Keton (Abschn. 32.5, S. 521 f.). Verbindung, in der eine Carbonyl-Gruppe an zwei Alkyl- oder Aryl-Gruppen gebunden ist: R^1-CO-R^2 (R^1, R^2: Alkyl- oder Aryl-Gruppe).

Ketose (Abschn. 34.2, S. 560). Zucker-Molekül mit einer Keto-Gruppe.

Kettenreaktion (Abschn. 16.6, S. 260 f.). Vielstufige Reaktion, bei der nach einem Startschritt zwei Reaktionsschritte abwechselnd vielfach wiederholt werden.

Kinetische Gastheorie (Abschn. 10.5, S. 158). Modell zur Erklärung der Eigenschaften von Gasen und zur Ableitung des idealen Gasgesetzes.

Kinetische Stabilität (Abschn. 30.2, S. 481). Stabilität einer thermodynamisch instabilen Spezies, bedingt durch einen sehr langsamen Zerfall.

Knallgas (Abschn. 23.3, S. 367). Gemisch aus Wasserstoff und Sauerstoff, das bei Zündung explosionsartig zu Wasserdampf reagiert.

Knotenfläche (Abschn. 6.4.3, S. 83). Fläche, auf der die Wellenfunktion und die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons null ist.

Koeffizient (Abschn. 4.1, S. 50). Zahl vor der Formel für eine Substanz in einer chemischen Gleichung.

Kofaktor siehe Cofaktor.

Kohlehydrierung (Bergius-Verfahren) (Abschn. 23.3, S. 368). Prozess zur Gewinnung von Kohlenwasserstoffen aus fein verteiltem Kohlenstoff und Wasserstoff bei hohem Druck, hoher Temperatur und in Anwesenheit eines Katalysators.

Kohlenhydrat (Abschn. 34.2, S. 560). Ein Hydroxyaldehyd, ein Hydroxyketon oder eine davon abgeleitete Verbindung.

Kohlenoxid-Konvertierung (Abschn. 23.2.1, S. 365). Technisch durchgeführte Reaktion von CO mit Wasserdampf zu CO_2 und H_2.

Kohlenwasserstoff (Kap. 31, S. 494). Verbindung, die nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthält.

Kolloide Lösung (Abschn. 14.13, S. 224). Lösung, die Teilchen in der Größe von 1 – 1000 nm enthält.

Komplex (Abschn. 20.4, S. 318; Kap. 30, S. 476). Verbindung, die durch Anlagerung von Liganden (Lewis-Basen) an ein Zentralatom (Lewis-Säure) entsteht.

Komplexbildungskonstante, Stabilitätskonstante K_K (Abschn. 20.4, S. 319 f.). Gleichgewichtskonstante für die Bildungsreaktion eines Komplexes.

Komplexzerfallskonstante, Dissoziationskonstante K_D (Abschn. 20.4, S. 319). Gleichgewichtskonstante für den Zerfall eines Komplexes; $K_D = 1/K_K$.

Kompressibilitätsfaktor (Abschn. 10.9, S. 163). pV/RT; für 1 mol eines idealen Gases ist er immer gleich 1.

Komproportionierung (Abschn. 15.3, S. 237). Reaktion, bei der zwei Verbindungen, in denen das gleiche Element mit unterschiedlichen Oxidationszahlen vorliegt, zu einer Verbindung mit einer dazwischen liegenden Oxidationszahl reagieren.

Kondensationsenthalpie siehe Verdampfungsenthalpie

Kondensiertes Ringsystem (Abschn. 31.1, S. 497). Molekül, in dem zwei Ringgerüste über zwei gemeinsame, direkt miteinander verbundene Atome verknüpft sind. Es wird auch *anneliertes* Ringsystem genannt.

Konfiguration (Abschn. 30.4, S. 483; Abschn. 33.1, S. 542). Geometrische Gestalt eines Moleküls. Stereoisomere (Konfigurationsisomere) haben unterschiedliche Konfiguration.

Konformation (Abschn. 31.1.1, S. 497). Orientierung von Molekülteilen zueinander, die sich durch Verdrehung um eine Einfachbindung ergibt. Sind in verschiedenen Molekülen die Molekülteile unterschiedlich zueinander verdreht, so spricht man von **Konformationsisomeren** oder **Konformeren**.

Konjugierte Doppelbindungen (Abschn. 31.2, S. 501). Zwei Doppelbindungen in einem Molekül, zwischen denen sich genau eine Einfachbindung befindet.

Konjugiertes (oder **korrespondierendes) Säure-Base-Paar** (Abschn. 18.2, S. 280). Brønsted-Säure-Base-Paar, das durch Abgabe bzw. Aufnahme eines Protons in Beziehung steht, z. B. NH_4^+-Ion (Säure) und NH_3 (Base).

Konstitution (Abschn. 30.4, S. 483; Abschn. 33.1, S. 542). Sequenz der Verknüpfung der Atome in einem Molekül.

Konstitutionsformel siehe Strukturformel

Konstitutionsisomere (Abschn. 30.4, S. 483; Abschn. 31.1, S. 495; Abschn. 33.1, S. 542). Verbindungen mit der gleichen Summenformel, aber mit unterschiedlicher Konstitution, d. h. unterschiedlicher Verknüpfung der Atome.

Kontaktverfahren (Abschn. 26.10, S. 398). Verfahren zur Herstellung von Schwefelsäure, bei dem SO_2 katalytisch zu SO_3 oxidiert wird, SO_3 in H_2SO_4 gelöst wird und die gebildete $H_2S_2O_7$ mit Wasser zu H_2SO_4 umgesetzt wird.

Kontrollstäbe (Abschn. 35.9.3, S. 607). Stäbe aus Substanzen, die Neutronen einfangen können. Die Stäbe werden zwischen die Brennstäbe eines Kernreaktors mehr oder weniger weit eingeschoben, um den Neutronenfluss zu steuern.

Konzentration (Abschn. 4.4, S. 54 f.; Abschn. 14.6, S. 213). Menge eines gelösten Stoffes in einem gegebenen Volumen einer Lösung.

Konzentrationskette (Abschn. 22.9, S. 354). Galvanische Zelle, deren Halbzellen die gleichen Stoffe in unterschiedlichen Konzentrationen enthalten.

Koordinationsisomerie (Abschn. 30.4, S. 483). Eine Art Konstitutionsisomerie, bei der jedes Isomere über wenigstens zwei verschiedene Zentralatome verfügt und sich die Verteilung der Liganden auf diese Atome unterscheidet.
Koordinationspolyeder (Abschn. 30.1, S. 477). Raumkörper, der entsteht, wenn man sich die direkt an ein Zentralatom gebundenen Atome durch Linien verbunden denkt.
Koordinationszahl (Abschn. 7.4, S. 105; Abschn. 30.1, S. 477 ff.). Die Anzahl der nächsten Nachbarionen um ein Ion in einem Ionenkristall oder die Anzahl der an ein Zentralatom direkt gebundenen Atome.
Korrespondierendes Säure-Base-Paar siehe konjugiertes Säure-Base-Paar
Kovalente Bindung (Abschn. 8.1, S. 115). Bindung, die durch gemeinsame Elektronen zwischen zwei Atomen bewirkt wird. Bei einer **Einfachbindung** ist ein gemeinsames Elektronenpaar vorhanden, bei einer **Doppel**- und einer **Dreifachbindung** sind es zwei bzw. drei gemeinsame Elektronenpaare.
Kovalenzradius (Abschn. 7.1, S. 99). Radius für die effektive Größe eines Atoms, das durch kovalente Bindung mit einem anderen Atom verknüpft ist.
Kristall (Einleitung zu Kap. 12, S. 181). Feststoff, in dem die Teilchen zu einem dreidimensional-periodisch geordneten Muster angeordnet sind.
Kristallfeld-Theorie (Abschn. 30.5, S. 485). Theorie, welche die Bindungsverhältnisse in einem Komplex durch elektrostatische Anziehung zwischen einem positiv geladenen Zentralion und den negativen Ladungen der Elektronenpaare der Liganden erklärt.
Kristallgitter (Abschn. 12.2, S. 183). Die Menge aller Translationsvektoren $u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$ mit u, v, w = ganzzahlig in einem Kristall.
Kristallisation (Abschn. 1.3.2, S. 27). Ausscheidung eines festen, kristallinen Stoffes aus einer Lösung, einer Schmelze oder aus der Gasphase.
Kristallisationsenthalpie siehe Schmelzenthalpie
Kristallstruktur (Abschn. 12.2, S. 183). Dreidimensional-periodische Anordnung von Atomen.
Kristallstrukturtyp (Abschn. 12.3, S. 186; Abschn. 12.4, S. 189). Ein definiertes Muster der Anordnung von Atomen oder Ionen in einem Kristall gegebener Zusammensetzung; zur Bezeichnung dient ein bekannter Vertreter, z. B. NaCl-Typ.
Kristallsystem (Abschn. 12.2, S. 186). Kubisch, hexagonal, trigonal, tetragonal, orthorhombisch, monoklin und triklin sind die sieben Kristallsysteme.
Kritische Masse (Abschn. 35.9.2, S. 606). Mindestmenge eines spaltbaren Materials, damit die nukleare Kettenreaktion aufrecht erhalten wird.
Kritischer Druck (Abschn. 10.10, S. 165; Abschn. 11.10, S. 180). Druck, der mindestens ausgeübt werden muss, um ein Gas bei der kritischen Temperatur zu verflüssigen.
Kritische Temperatur (Abschn. 10.10, S. 165; Abschn. 11.10, S. 180). Höchste Temperatur, bei der ein Gas durch Druckausübung verflüssigt werden kann.
Kroll-Prozess (Abschn. 29.4, S. 451). Verfahren zur Gewinnung eines Metalls durch Reduktion eines Halogenids mit Natrium, Magnesium oder Calcium.
Kronenether (Abschn. 33.4, S. 554). Cyclischer Polyether, der als mehrzähniger Ligand wirken kann.
Kryptand (Abschn. 33.4, S. 554). Käfigmolekül, das als mehrzähniger Ligand ein Ion umschließen kann.
Kubisch-innenzentrierte Kugelpackung (Abschn. 12.3, S. 187). Packung von Kugeln mit kubisch-innenzentrierter Elementarzelle.
Kumulierte Doppelbindungen (Abschn. 31.2, S. 501). Zwei Doppelbindungen an einem gemeinsamen Atom.

L

Labiler Komplex (Abschn. 30.2, S. 481). Komplex, der sich an schnellen Liganden-Austauschreaktionen beteiligt.
Ladungsdichte (Abschn. 6.4.4, S. 83 f.). Anteil der Elektronenladung pro Volumeneinheit. Wird synonym mit Elektronendichte oder Elektronen-Aufenthaltswahrscheinlichkeit gebraucht.
Langsame Neutronen (Abschn. 35.8.2, S. 604). Neutronen, deren kinetische Energie derjenigen von Gasmolekülen entspricht; auch **thermische Neutronen** genannt.
Lanthanoide oder **seltene Erden** (Abschn. 6.3.2, S. 79; Abschn. 6.9, S. 96; Abschn. 29.11, S. 472). Lanthan und die 14 Elemente, die ihm im Periodensystem folgen und bei denen von Element zu Element jeweils ein 4*f*-Orbital mit einem weiteren Elektron besetzt wird.
Lanthanoiden-Kontraktion (Abschn. 29.10, S. 470). Die schrittweise Verringerung der Atom- und Ionen-Radien in der Reihe der Lanthanoiden.
Latenzzeit (Abschn. 36.3, S. 628). Zeitraum zwischen der Zufuhr eines Giftes und dem Ausbruch der Krankheitserscheinungen.
Laugung (Abschn. 29.3, S. 448 f.). Verfahren, um die metallhaltige Komponente eines Erzes in Lösung zu bringen und so von der Gangart abzutrennen.
Le-Chatelier-Prinzip siehe Prinzip des kleinsten Zwanges
Leerstelle (Abschn. 12.5, S. 192; Abschn. 19.8, S. 309). Unbesetzte Position in einer Kristallstruktur.
Leitfähigkeitsband (Abschn. 9.6, S. 143; Abschn. 9.9, S. 147). Unbesetztes Band in einem metallischen Kristall, in das Elektronen überwechseln können und dadurch frei beweglich werden.
Letale Dosis (Abschn. 36.3, S. 626 f.). Tödliche Dosis eines Giftstoffs.
Lewis-Base (Abschn. 18.5, S. 285). Teilchenart, die ein Elektronenpaar zur Verfügung stellen kann unter Ausbildung einer kovalenten Bindung: ein **Elektronenpaar-Donator**, eine **nucleophile** Spezies.
Lewis-Formel, Valenzstrichformel (Abschn. 8.1, S. 116). Darstellung der Bindungsverhältnisse in einem Molekül oder Molekül-Ion durch Valenzstriche. Striche zwischen Atomen repräsentieren die gemeinsamen Elektronenpaare von kovalenten Bindungen. Nichtbindende Valenzelektronen werden durch je einen Strich pro Elektronenpaar dargestellt (**freie** oder **einsame Elektronenpaare**).

Lewis-Säure (Abschn. 18.5, S. 285). Teilchenart, die eine kovalente Bindung mit dem von einer Base zur Verfügung gestellten Elektronenpaar bilden kann: ein **Elektronenpaar-Akzeptor**, eine **elektrophile** Spezies.
Lichtquant siehe Photon
Ligand (Abschn. 30.1, S. 477). Molekül oder Ion, das über ein Elektronenpaar verfügt, mit dem es sich an ein Zentralatom bindet und einen Komplex bildet.
Ligandenfeld-Theorie (Abschn. 30.5, S. 487). Weiterentwickelte Fassung der Kristallfeld-Theorie.
Linearbeschleuniger (Abschn. 35.8.1, S. 603). Gerät, in dem geladene Teilchen auf einer geradlinigen Bahn durch elektrische Felder beschleunigt werden, um auf eine Zielsubstanz geschleudert zu werden.
Lipide (Abschn. 34.3, S. 564). Substanzen, die aus biologischem Material mit unpolaren Lösungsmitteln herausgelöst werden können. Dazu gehören Fette, Öle, einige Vitamine und Hormone sowie Bausteine aus Zellmembranen.
Lokalelement (Abschn. 22.12, S. 357). Kleines, kurzgeschlossenes galvanisches Element an der Berührungsstelle von zwei verschiedenen Metallen; ist eine Elektrolytflüssigkeit anwesend, so wird das unedlere Metall oxidiert.
London-Kräfte, Dispersionskräfte (Abschn. 11.1, S. 171). Stets vorhandene, zwischenmolekulare Anziehungskräfte. Sie werden durch Anziehung zwischen momentanen Dipolen bewirkt, die durch die Bewegung der Elektronen zustande kommen.
Löslichkeitsprodukt (Abschn. 20.1, S. 312). Gleichgewichtskonstante für den Vorgang der Auflösung einer schwerlöslichen Verbindung. Die schwerlösliche Verbindung („Bodenkörper") befindet sich im Gleichgewicht mit Ionen in der Lösung.
Lösung (Abschn. 1.2, S. 24). Einheitliches Gemisch mehrerer reiner Stoffe ohne erkennbare Grenzflächen (homogenes Gemisch).
Lösungsenthalpie (Abschn. 14.4, S. 211). Beim Lösen einer bestimmten Stoffmenge freigesetzte oder aufgenommene Wärme; sie hängt von der Temperatur und der Konzentration der Lösung ab.
Lösungsmittelbezogene Base (Abschn. 18.6, S. 287). Substanz, die in Lösung das charakteristische Anion des Lösungsmittels bildet.
Lösungsmittelbezogene Säure (Abschn. 18.6, S. 287). Substanz, die in Lösung das charakteristische Kation des Lösungsmittels bildet.
Low-Spin-Komplex (Abschn. 30.5, S. 490). Komplex, in dem die Konfiguration der *d*-Elektronen des Zentralatoms eine minimale Zahl von ungepaarten Elektronen hat.
LUMO (Abschn. 9.6, S. 141; Abschn. 31.6, S. 506; Abschn. 34.5, S. 569). Energetisch tiefstes unbesetztes Molekülorbital. Es hat maßgeblichen Einfluss auf den Ablauf chemischer Reaktionen und die Farbigkeit von Verbindungen.

M

Magnetquantenzahl m (Abschn. 6.5, S. 85). Quantenzahl, welche die Orientierung eines Orbitals anzeigt. Sie kann die Werte $-l$ bis $+l$ annehmen (l = Nebenquantenzahl).
Makromolekül (Abschn. 33.3, S. 547). Molekül mit sehr hoher Molekülmasse.
Manometer (Abschn. 10.1, S. 152). Gerät zur Messung des Druckes in einem Behälter.
Markovnikov-Regel (Abschn. 31.5, S. 505). Ist an den beiden C-Atomen einer Mehrfachbindung eine unterschiedliche Anzahl von H-Atomen gebunden, dann wird bei einer Additionsreaktion der positivere Teil des Addenden an das wasserstoffreichere C-Atom gebunden.
Masse (Abschn. 1.2, S. 23). Maß für die Menge von Materie.
Massenanteil $w(X)$ (Abschn. 3.4, S. 45; Abschn. 14.6, S. 213). Anteil des Elements X an der Masse der Verbindung oder Konzentrationsangabe einer Lösung als Masse des gelösten Stoffes pro Masse Lösung. $w \cdot 100\,\% =$ **Massenprozent**.
Massendefekt (Abschn. 35.9.1, S. 605). Differenz zwischen der Summe der Massen der Nucleonen eines Kerns und der Masse des Kerns. Das Energieäquivalent des Massendefekts ist die Kernbindungsenergie.
Massenkonzentration β (Abschn. 14.6, S. 215). Konzentrationsangabe einer Lösung als Masse gelöster Stoff pro Volumen Lösung.
Massenspektrometer (Abschn. 2.7, S. 38). Instrument, mit dem die Masse von Isotopen und deren relative Häufigkeit gemessen werden kann.
Massenwirkungsgesetz (Abschn. 17.1 – 17.3, S. 269 ff.). Für ein System im chemischen Gleichgewicht gilt: Das Produkt aus den Stoffmengenkonzentrationen (oder Partialdrücken) der Substanzen auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung, jeweils potenziert mit den zugehörigen Koeffizienten der Reaktionsgleichung, geteilt durch das entsprechende Produkt der Substanzen auf der linken Seite der Reaktionsgleichung, ist gleich der Gleichgewichtskonstanten K_c bzw. K_p.
Massenzahl A (Abschn. 2.6, S. 37). Gesamtzahl von Protonen und Neutronen im Atomkern.
Materie (Abschn. 1.2, S. 23). Alles, was Raum erfüllt und Masse besitzt.
Matrizen-RNA, Boten-RNA oder **Messenger-RNA, mRNA** (Abschn. 34.8, S. 578). Ribonucleinsäure, die im Zellkern gebildet wird und eine komplementäre Basensequenz zu einem Stück DNA hat. Sie wandert zu den Ribosomen, wo sie die Synthese von Proteinen steuert.
Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung (Abschn. 10.7, S. 162). Statistische Verteilung der Geschwindigkeiten der Teilchen in einem Gas.
Mehratomiges Ion (Molekül-Ion) (Abschn. 3.1.2, S. 42). Ion, das aus mehreren Atomen besteht.
Mehrprotonige Säure (Abschn. 15.4, S. 239). Säure, die mehr als ein Proton pro Molekül abgeben kann.
Mehrzähniger Ligand (Chelat-Ligand) (Abschn. 30.1, S. 480). Ligand, der mehrere Bindungen über mehrere Koordinationsstellen mit einem Zentralatom eingehen kann.
Mehrzentrenbindung (Abschn. 9.6, S. 140; Abschn. 28.9, S. 439; Abschn. 28.11, S. 441). Bindung, bei der drei oder mehr Atome durch ein Elektronenpaar in einem Molekülorbital verknüpft sind.
Mesomerer Effekt (Abschn. 31.7, S. 509). Beeinflussung der Elektronenverteilung im π-Bindungssystem eines Moleküls

durch Atome, die π-Bindungselektronen an sich ziehen (*–M*-Effekt) oder zur Verfügung stellen (*+M*-Effekt). Er wird auch *Konjugationseffekt* genannt.

Mesomerie (Resonanz) (Abschn. 8.5, S. 123). Formulierungsmethode für die Bindungen in Molekülen, die durch eine einzelne Lewis-Formel nicht richtig wiedergegeben werden können. Die tatsächlichen Verhältnisse sind als Mittel zwischen mehreren Grenzformeln anzusehen.

Mesoporöses Material (Abschn. 12.7, S. 194). Material mit Poren von 2 bis 50 Nanometer Durchmesser.

Metallurgie (Abschn. 29.3 – 5, S. 447 ff.). Die Lehre der Gewinnung von Metallen aus Erzen (Hüttenkunde) sowie ihrer Veredelung und Verarbeitung.

Metathese-Reaktion (Abschn. 15.1, S. 229). Reaktion zwischen zwei Verbindungen, bei der Kationen und Anionen ihre Partner tauschen.

Miller-Indices (Abschn. 13.1, S. 200). Zahlentripel zur Bezeichnung der Orientierung einer Ebenenschar in einem Kristall.

Mitochondrien (Abschn. 34.10, S. 586). Zweimembranige Organellen, in denen die wesentlichen Reaktionen zur Energieumwandlung in Zellen erfolgen.

Mittlere freie Weglänge (Abschn. 10.7, S. 161). Mittlere Weglänge, die ein Teilchen in einem Gas zwischen zwei Kollisionen mit anderen Teilchen zurücklegt.

Mizelle (Abschn. 14.14, S. 225). Kugelförmige Zusammenlagerung von Tensid-Molekülen, bei der sich die hydrophoben Molekülteile im Inneren und die hydrophilen Endgruppen an der Oberfläche befinden.

Moderator (Abschn. 35.8.2, S. 604; Abschn. 35.9.3, S. 607). Substanz, die zum Abbremsen von schnellen Neutronen bei Kernreaktionen dient.

Modifikationen (Abschn. 12.3, S. 188). Unterschiedliche Kristallstrukturen bei ein und derselben Substanz.

Mol (Abschn. 3.3, S. 43). Stoffmenge, die genausoviel Teilchen enthält wie Atome in 12 g von $^{12}_{6}C$ enthalten sind, nämlich die Avogadro-Konstante.

Molalität *b* (Abschn. 14.6, S. 214). Stoffanteil in einer Lösung in Mol gelöster Stoff pro kg Lösungsmittel.

Molare Masse (Molmasse) (Abschn. 3.3, S. 44). Masse eines Mols. Wenn die relative Formel- oder Molekülmasse $M_r = x$ beträgt, ist die Masse eines Mols *x* g.

Molarität überholte Bezeichnung für Stoffmengenkonzentration.

Molekül (Abschn. 3.1.1, S. 41). Teilchen, das aus mehreren aneinandergebundenen Atomen besteht.

Molekulare Genetik (Abschn. 34.7, S. 578). Die Lehre der Weitergabe des Erbguts auf molekularem Maßstab.

Molekulare Passgenauigkeit („Molekulare Erkennung") (Abschn. 33.4, S. 553). Assoziation von zueinander passenden Molekülen über zwischenmolekulare Kräfte nach dem Schlüssel-Schloss-Prinzip.

Molekülformel oder **Molekularformel** (Abschn. 3.1.1, S. 41 f.). Chemische Formel, welche die Art und Zahl der Atome in einem Molekül bezeichnet.

Molekülion siehe mehratomiges Ion

Molekülmasse (Abschn. 3.3, S. 44). Masse eines Moleküls in u-Einheiten.

Molekülorbital (Abschn. 9.4, S. 135). Orbital, das zu einem Molekül und nicht zu einem einzelnen Atom gehört.

Molvolumen V_m (Abschn. 10.2, S. 153). Volumen, das ein Mol eines Gases einnimmt. Bei Normbedingungen ist V_m = 22,414 L.

Mond-Verfahren (Abschn. 29.5, S. 454). Verfahren zur Reinigung von Nickel durch chemische Transportreaktion mit Kohlenmonoxid.

Monomeres (Abschn. 33.3, S. 547). Kleinstes Molekül, das sich mit Molekülen der gleichen Art zu größeren Molekülen zusammenschließen kann, d. h. polymerisieren kann.

Monosaccharid (Abschn. 34.2, S. 560). Ein einfacher Zucker.

Moseley-Gesetz (Abschn. 6.3.1, S. 78). Lineare Beziehung zwischen dem Quadrat der Ordnungszahl eines Elements und der Frequenz der von ihm emittierten Röntgenstrahlung.

Mutation (Abschn. 34.8, S. 580). Veränderung in der DNA einer Zelle, aus der sich ein verändertes Protein ergibt, das von dieser Zelle synthetisiert wird.

N

Nanoröhre (Abschn. 12.7, S. 194; Abschn. 28.2, S. 428). Röhrenförmige Molekülstruktur mit Maßen in der Größenordnung von Nanometern.

Nanostrukturiertes Material (Abschn. 12.7, S. 194). Material mit Teilchengrößen oder mit Strukturmerkmalen in der Größe von 2 bis 1000 Nanometer.

Naszierender Wasserstoff (Abschn. 23.3, S. 368). Frisch entstehender Wasserstoff, der besonders reaktionsfähig ist.

Nebelkammer (Abschn. 35.4, S. 595). Gerät, mit dem die Bahnen von ionisierender Strahlung als Kondensstreifen sichtbar gemacht werden können.

Nebengruppen, Übergangselemente, Übergangsmetalle (Abschn. 6.3.2, S. 79; Abschn. 6.7, S. 92; Abschn. 6.9, S. 96; Abschn. 29.10, S. 466). Elemente, bei denen nach dem Aufbauprinzip als letztes ein *d*-Orbital besetzt wurde.

Nebenquantenzahl *l* (Abschn. 6.5, S. 84). Quantenzahl zur Bezeichnung einer Unterschale und der räumlichen Gestalt eines Orbitals. Die Symbole *s, p, d, f* werden für die Unterschalen mit $l = 0, 1, 2, 3$ verwendet.

Nematische Phase (Abschn. 12.6, S. 193). Flüssigkristalline Phase mit parallel ausgerichteten Molekülen.

Nernst-Gleichung (Abschn. 22.9, S. 351). Gleichung zur Berechnung des Reduktionspotenzials in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentrationen.

Netto-Ionengleichung (Abschn. 15.1, S. 230). Reaktionsgleichung, bei der nur die miteinander reagierenden Ionen berücksichtigt werden.

Neutralisation (Abschn. 15.4, S. 238). Reaktion zwischen einer Säure und einer Base.

Neutrino (Abschn. 35.3.4, S. 594). Ungeladenes Teilchen mit sehr geringer Masse, das beim β^+-Zerfall emittiert wird.

Neutron (Abschn. 2.4, S. 35; Abschn. 35.1, S. 590). Subatomares Teilchen ohne elektrische Ladung, mit Masse 1,0087 u, das im Atomkern vorkommt.

Neutronen-Einfang (Abschn. 35.8.2, S. 604). Kernreaktion, die beim Beschuss von Atomkernen mit langsamen Neutro-

nen stattfindet; das Neutron wird dem Atomkern einverleibt.
Newman-Projektion (Abschn. 31.1.1, S. 497). Formel zur Verdeutlichung der Konformation um eine Bindung.
Nichtbindendes Elektronenpaar siehe einsames Elektronenpaar.
Nichtstöchiometrische Verbindung (Abschn. 12.5, S. 192). Feststoff, dessen Zusammensetzung von der idealen Zusammensetzung der perfekten Kristallstruktur abweicht.
Nitril (Abschn. 32.6, S. 527). Verbindung, in der die Cyano-Gruppe (Nitril-Gruppe, CN) an einen Alkyl- oder Aryl-Rest gebunden ist.
Nivellierender Effekt (Abschn. 18.3, S. 281 f.). Effekt des Lösungsmittels auf die Säurestärke von Brønsted-Säuren und -Basen. Eine gelöste Säure kann nicht stärker sauer wirken als die zum Lösungsmittel konjugierte Säure; eine gelöste Base kann nicht stärker basisch wirken als die zum Lösungsmittel konjugierte Base.
NMR-Spektroskopie siehe kernmagnetische Resonanz-Spektroskopie.
Normalpotenzial E^0 (Abschn. 22.7, S. 346). Halbzellenpotenzial relativ zur Norm-Wasserstoffelektrode; alle anwesenden Stoffe müssen im Standardzustand vorliegen.
Normbedingungen (Abschn. 10.2, S. 153). Druck p = 101,325 kPa und Temperatur T = 273,15 K.
Norm-Wasserstoffelektrode (Abschn. 22.7, S. 345 f.). Bezugselektrode, deren Normalpotenzial willkürlich auf E^0 = 0 V festgelegt ist. Sie besteht aus einem Platindraht, der von H_2 bei 101,3 kPa umspült wird und in eine Lösung mit H^+(aq)-Ionenaktivität von 1 taucht.
Nucleinsäure (Abschn. 34.7, S. 576). Ein langkettiges Makromolekül, das aus Nucleotiden aufgebaut ist.
Nucleon (Abschn. 2.6, S. 37; Abschn. 35.1, S. 590). Ein Proton oder ein Neutron.
Nucleophile Substitution (Abschn. 16.6, S. 259 f.; Abschn. 32.1, S. 514). Reaktion, bei der in einem Molekül eine nucleophile Gruppe (Lewis-Base) durch eine andere substituiert wird. Bei der S_N1-Reaktion wird zuerst die eine Gruppe abgespalten, dann die neue Gruppe angelagert; bei der S_N2-Reaktion verlaufen Anlagerung und Abspaltung synchron.
Nucleophile Verdrängungsreaktion (Abschn. 18.5, S. 286). Nucleophile Substitution, bei der eine Lewis-Base eine andere, schwächere Lewis-Base verdrängt.
Nucleophilie (Abschn. 32.1, S. 515). Qualitatives Maß für die Geschwindigkeit, mit der eine nucleophile Gruppe eine andere in einer S_N2-Reaktion verdrängt.
Nucleosid (Abschn. 34.7, S. 576). Molekül, das aus einer Pentose und einer stickstoffhaltigen, heterocyclischen Base aufgebaut ist.
Nucleotid (Abschn. 34.7, S. 576). Molekül, das aus einem Nucleosid und einem Molekül Phosphorsäure aufgebaut ist.
Nuclid (Abschn. 35.1, S. 590). Bezeichnung einer Atomsorte, die durch ihre Ordnungszahl und ihre Massenzahl spezifiziert wird.

O

Oberflächenspannung (Abschn. 11.3, S. 174). In das Innere einer Flüssigkeit gerichtete Kraft, bedingt durch die intermolekularen Anziehungen.
Öle siehe Fette und Öle
Oktaederlücke (Abschn. 12.3, S. 188). Lücke zwischen sechs oktaedrisch angeordneten, sich berührenden Kugeln einer dichtesten Kugelpackung.
Oktettregel (Abschn. 8.1, S. 116). Nichtmetalle (außer Wasserstoff) gehen so viele kovalente Bindungen ein, bis sie die acht Elektronen der folgenden Edelgaskonfiguration um sich haben. Das sind in der Regel 8 – N kovalente Bindungen, wenn N die Hauptgruppennummer ist.
Oligopeptid (Abschn. 34.6, S. 572). Molekül, das durch Kondensationsreaktion aus einigen Aminosäure-Molekülen entstanden ist.
Oligosaccharid (Abschn. 34.2, S. 560, S. 562). Ein Kohlenhydrat, dessen Moleküle aus einigen Monosaccharid-Einheiten aufgebaut sind.
Orbital (Abschn. 6.4.4, S. 83). Wellenfunktion eines Elektrons in einem Atom; sie ist durch die Quantenzahlen n, l und m charakterisiert. Zu jedem Orbital gehört ein definierter Energiezustand und eine definierte Verteilung der Ladungsdichte. Maximal zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin können dasselbe Orbital besetzen.
Ordnungszahl (Abschn. 2.6, S. 37). Zahl der Protonen im Atomkern.
Osmose (Abschn. 14.9, S. 219). Fluss von Lösungsmittel-Molekülen durch eine semipermeable Membran von einer verdünnten in eine konzentriertere Lösung.
Ostwald-Verfahren (Abschn. 27.8, S. 414). Verfahren zur Herstellung von Salpetersäure. Ammoniak wird katalytisch zu NO verbrannt, NO wird zu NO_2 oxidiert und NO_2 wird mit Wasser zu HNO_3 umgesetzt.
Oxidation (Abschn. 15.3, S. 234). Teil einer Reaktion, bei der es zur Abgabe von Elektronen, d. h. zur Erhöhung der Oxidationszahl kommt.
Oxidationsmittel (Abschn. 15.3, S. 234). Substanz, die bei einer chemischen Reaktion reduziert wird und dadurch die Oxidation einer anderen Substanz bewirkt.
Oxidationszahl (Abschn. 15.2, S. 232). Fiktive Ionenladung an einem Atom, die sich ergibt, wenn man alle Elektronenpaare von kovalenten Bindungen dem jeweils elektronegativeren Bindungspartner zuteilt.
Oxonium-Ion (Abschn. 15.4, S. 237). Ion, das aus einem Proton und einem Wasser-Molekül gebildet wird, H_3O^+.

P

Paramagnetische Substanz (Abschn. 6.6, S. 90). Substanz, die ungepaarte Elektronen enthält. Sie wird in ein magnetisches Feld hineingezogen.
Parkes-Verfahren (Abschn. 29.5, S. 454). Verfahren zur Abtrennung von Silber aus Blei; das Silber wird selektiv mit flüssigem Zink extrahiert.
Partialdruck (Abschn. 10.6, S. 159). Druck, den eine Komponente eines Gasgemisches ausüben würde, wenn sie als einzige im gleichen Volumen anwesend wäre.

Partieller Ionencharakter (Abschn. 8.2, S. 119; Abschn. 8.3, S. 120. Zahlenwert (Prozent), der die tatsächliche Polarität einer kovalenten Bindung im Verhältnis zur hypothetischen Polarität angibt, die vorläge, wenn zwischen den Atomen eine Ionenbindung bestünde.

Pascal (Abschn. 10.1, S. 152). SI-Einheit für den Druck; 1 Pa = 1 N/m^2 = 1 $kg \cdot m^{-1}s^{-2}$.

Pauli-Prinzip siehe Ausschließungsprinzip

Peierls-Verzerrung (Abschn. 9.6, S. 143). Auftreten von abwechselnd kurzen und langen Bindungen in einem System von delokalisierten Bindungen.

Peptid-Bindung (Abschn. 32.8, S. 535; Abschn. 34.6, S. 572). Die Atomgruppe —CO—NH—, die unter Wasser-Abspaltung bei der Verknüpfung von Aminosäuren entsteht.

Perhalogenat (Abschn. 24.6, S. 378, S. 382). Verbindung mit dem Anion XO_4^- (X: Cl, Br, I) oder IO_6^{5-}.

Pericyclische Reaktion (Abschn. 31.6, S. 507). Reaktion, die über einen cyclischen Übergangszustand mit konzertierter Trennung alter und Knüpfung neuer Bindungen abläuft.

Periode (Abschn. 6.3.2, S. 78; Abschn. 6.7, S. 91). Elemente, die in einer Zeile des Periodensystems stehen.

Periodensystem (Abschn. 6.3, S. 77). Tabelle der chemischen Elemente, geordnet nach ihrer Ordnungszahl und nach ihren chemischen Eigenschaften.

Peroxosäure (Abschn. 26.10, S. 400; Abschn. 32.6, S. 533). Säure, in der die Peroxo-Gruppe —O—O— Bestandteil des Moleküls ist.

Phase (Abschn. 1.2, S. 24). In sich einheitliche Portion eines Stoffes ohne erkennbare Grenzflächen in ihrem Inneren.

Phasendiagramm (Abschn. 11.10, S. 178). Diagramm, aus dem sich die Existenzbereiche der Phasen einer Substanz in Abhängigkeit von Druck und Temperatur ersehen lassen.

Phenol (Abschn. 32.3, S. 519). Verbindung, in der eine OH-Gruppe direkt an das Ringgerüst eines Arens gebunden ist.

Phlogiston-Theorie (Abschn. 1.1, S. 21 f.). Historische Theorie, wonach bei der Verbrennung Phlogiston (heute Energie genannt) an die Luft abgegeben wird.

Phospholipid (Abschn. 34.3, S. 566). Verbindung, in der ein Molekül eines Alkohols wie Cholin, $[(H_3C)_3N{-}CH_2{-}CH_2{-}OH]^+$, mit einem Molekül Phosphorsäure verestert ist, das seinerseits noch mit einem Glycerindifettsäureester verestert ist. Phospholipide sind wesentliche Bestandteile von biologischen Zellmembranen.

Photochemischer Smog (Abschn. 27.9, S. 418). Schadstoffe in der Atmosphäre, die unter Sonnenlicht aus Kohlenwasserstoffen unter Mitwirkung von NO, NO_2 und Ozon entstehen.

Photon, Lichtquant (Abschn. 6.1, S. 74). Kleinste Energieportion von elektromagnetischer Strahlung. Seine Energie E ist der Frequenz ν der Strahlung proportional: $E = h\nu$, wobei $h = 6{,}6261 \cdot 10^{-34}$ Js die Planck-Konstante ist.

Photosynthese (Abschn. 28.5, S. 433; Abschn. 34.2, S. 564). Prozess, durch den Pflanzen Kohlenhydrate aufbauen; dabei wird Kohlendioxid aus der Atmosphäre entnommen und Sauerstoff abgegeben.

***p*H-Wert** (Abschn. 19.1, S. 291). Der negative Logarithmus der H^+(aq)-Ionenkonzentration: $pH = -\lg c(H^+)/(\text{mol } L^{-1})$.

π-Bindung (Abschn. 9.4, S. 137). Kovalente Bindung, deren Ladungsdichte sich auf zwei Bereiche neben der Verbindungslinie zwischen den Atomkernen erstreckt.

Pigment (Abschn. 29.10, S. 466). Feinverteilter Feststoff, der in Lack, Malerfarbe oder anderen Trägern suspendiert wird und diesen die deckende Farbe verleiht.

π-Komplex (Abschn. 30.5, S. 491). Komplex, in dem ein Alken, Alkin oder Aren über seine π-Elektronen an ein Übergangsmetallatom gebunden ist.

***pK*-Wert** (Abschn. 19.2, S. 294 f.). Der negative Logarithmus einer Gleichgewichtskonstanten: $pK = -\lg K$.

Plasma (Abschn. 35.10, S. 609). Zustand der Materie bei sehr hohen Temperaturen, bei dem Kationen und Elektronen gasförmig vorliegen.

***p*OH-Wert** (Abschn. 19.1, S. 291). Der negative Logarithmus der OH^-(aq)-Ionenkonzentration in mol/L.

Polare kovalente Bindung (Abschn. 8.2, S. 118; Abschn. 9.7, S. 144). Kovalente Bindung mit partiellen Ladungen (δ^+ und δ^-) an den Atomen wegen einer ungleichen Verteilung der Bindungselektronen.

Polyaddition (Abschn. 33.3, S. 551). Reaktion, bei der durch Additionsreaktionen Makromoleküle entstehen.

Polyen (Abschn. 9.6, S. 143; Abschn. 31.2, S. 501; Abschn. 33.3, S. 550; Abschn. 34.5, S. 569). Alken mit vielen Doppelbindungen.

Polyhalogenid (Abschn. 24.4, S. 377). Anion, das durch Anlagerung eines Halogen-Moleküls an ein Halogenid-Ion entsteht.

Polyinsertion (Abschn. 33.3, S. 549). Reaktion, bei der mit Hilfe eines Katalysators ungesättigte Moleküle zur Polymerisation gebracht werden.

Polykondensation (Abschn. 33.3, S. 551). Reaktion, bei der unter Abspaltung von Wasser Makromoleküle entstehen.

Polymerase-Kettenreaktion (PCR) (Abschn. 34.9, S. 581). Verfahren zur Vervielfältigung eines Abschnitts einer Nucleinsäure.

Polymeres (Abschn. 33.3, S. 547). Makromolekül, das aus gleichen oder gleichartigen Monomeren aufgebaut ist.

Polymerisation (Abschn. 33.3, S. 547 f.). Reaktion, bei der ungesättigte Moleküle sich unter Aufhebung von je einer π-Bindung zu Makromolekülen verbinden.

Polymorphie (Abschn. 12.3, S. 188; Abschn. 26.6, S. 393). Das Auftreten mehrerer Modifikationen für eine feste Substanz.

Polypeptid (Abschn. 34.6, S. 572). Ein Makromolekül, das durch Polykondensation aus α-Aminosäure-Molekülen entstanden ist.

Polyphosphorsäuren (Abschn. 27.10, S. 420). Säuren mit mehr als einem P-Atom pro Molekül. Metaphosphorsäuren haben die allgemeine Zusammensetzung $(HPO_3)_x$.

Polysaccharid (Abschn. 34.2, S. 560, S. 563). Ein Kohlenhydrat, dessen Moleküle aus vielen Monosaccharid-Einheiten aufgebaut sind. Stärke und Cellulose sind Beispiele.

Porphyrin (Abschn. 30.1, S. 480; Abschn. 34.5, S. 570). Chelat-Komplex mit einem vierzähnigen Liganden, der sich vom Porphin ableitet.

Positron (Abschn. 35.3.4, S. 594). Antiteilchen e^+ des Elektrons.
Potenziometrische Titration (Abschn. 22.10, S. 355). Titration, bei welcher der Äquivalenzpunkt durch Messung des Potenzials einer Elektrode ermittelt wird, das von der Konzentration des zu bestimmenden Stoffes abhängt.
***pπ-dπ*-Bindung** (Abschn. 30.5, S. 489). π-Bindung, die durch Überlappung eines *p*- und eines *d*-Orbitals entsteht.
Präzision (Abschn. 1.6, S. 30). Aussage über die Fehlerstreuung bei einer wiederholten Messung.
Primärer Alkohol (Abschn. 32.3, S. 517). Alkohol, bei dem die OH-Gruppe an ein primäres Kohlenstoff-Atom gebunden ist.
Primäres Kohlenstoff-Atom (Abschn. 31.1, S. 496). Kohlenstoff-Atom, das mit genau einem weiteren Kohlenstoff-Atom verbunden ist.
Primärstruktur eines Proteins (Abschn. 34.6, S. 573). Die Sequenz der Aminosäuren in einer Protein-Kette.
Primer (Abschn. 34.9, S. 581). Synthetische Oligonucleotide, die bei der Polymerase-Kettenreaktion Anfang und Ende des zu vervielfältigenden DNA-Stücks markieren.
Primitives Kristallgitter (Abschn. 12.3, S. 187). Kristallgitter, bei dem gleichartige Punkte nur in den Ecken der Elementarzelle auftreten.
Prinzip des kleinsten Zwanges oder **Prinzip von Le Chatelier** (Abschn. 14.5, S. 212; Abschn. 17.4, S. 275). Wird auf ein im Gleichgewicht befindliches System ein Zwang ausgeübt, so weicht es aus und ein verlagertes Gleichgewicht stellt sich ein.
Prochirales Molekül (Abschn. 33.1.1, S. 544). Achirales Molekül, aus dem bei einer chemischen Reaktion ein chirales Molekül entsteht.
Produkt (Abschn. 4.1, S. 50). Substanz, die bei einer chemischen Reaktion entsteht.
Prosthetische Gruppe (Abschn. 34.10, S. 585). Nichtproteinischer Bestandteil eines Enzyms, der fest an das Enzymprotein gebunden ist.
Protein (Abschn. 34.6, S. 572). Ein Polypeptid mit einer biochemischen Funktion.
Proton (Abschn. 2.3, S. 34; Abschn. 35.1, S. 590). Subatomares Teilchen mit positiver Ladung und Masse 1,0073 u, das im Atomkern vorkommt.
Prozentuale Ausbeute (Abschn. 4.3, S. 54). Verhältnis der tatsächlichen Ausbeute zur theoretischen Ausbeute in %.
Pseudohalogenid (Abschn. 27.6, S. 410; Abschn. 28.7, S. 437). Ion, das sich in wässriger Lösung ähnlich wie ein Halogenid verhält; Pseudohalogenide sind: Cyanid (CN^-), Thiocyanat (NCS^-), Cyanat (NCO^-), Azid (N_3^-).
P-Sätze (bis 2009 S-Sätze) (Abschn. 36.1, S. 616). Sicherheitshinweise Tab. 36.4, S. 619).
Pufferlösung (Abschn. 19.4, S. 298). Lösung, die eine schwache Säure und ihre konjugierte Base enthält. Sie ändert ihren *p*H-Wert nur geringfügig bei Zugabe begrenzter Mengen von Säuren oder Basen.
Pyranose (Abschn. 34.2, S. 562). Monosaccharid mit Sechsring-Struktur.

Q

Quartärstruktur eines Proteins (Abschn. 34.6, S. 575). Die Verknüpfung mehrerer Protein-Ketten in ihrer Tertiärstruktur zum vollständigen Protein.

R

Racem-Form (Racemat, racemisches Gemisch) (Abschn. 30.4, S. 484; Abschn. 33.1, S. 542). Gemisch von zwei Enantiomeren im Molverhältnis 1 : 1.
Racemisierung (Abschn. 33.2, S. 546). Reaktion, bei der aus einem Enantiomeren ein Racemat entsteht.
Radienverhältnis (Abschn. 12.4, S. 190). Größenverhältnis zwischen Kation und Anion in einer Ionenverbindung; das Radienverhältnis beeinflusst, welchen Kristallstrukturtyp die Verbindung annimmt.
Radikalische Substitution (Abschn. 31.5, S. 504). Substitutionsreaktion, bei der die zu öffnenden Bindungen homolytisch gespalten werden.
Radioaktive Markierung (Abschn. 35.11, S. 612). Einbau eines radioaktiven Atoms in ein Molekül. Seine Strahlung verrät seinen Verbleib bei einer chemischen Reaktion.
Radioaktive Zerfallsreihe (Abschn. 35.7, S. 601). Folge von radioaktiven Zerfallsprozessen, bei der nacheinander radioaktive Nuclide auftreten, bis ein stabiles Nuclid entsteht.
Radioaktivität (Abschn. 2.5.1, S. 35; Abschn. 35.3, S. 592). Der spontane Zerfall von Atomkernen unter Ausstoß von ionisierender Strahlung und Umwandlung zu anderen Kernen; natürliche radioaktive Stoffe geben α-, β- oder γ-Strahlen ab.
Raffination (Abschn. 29.3, S. 447; Abschn. 29.5, S. 455). Prozess zur Reinigung eines Metalls. Es können dabei Substanzen zur Veränderung der Eigenschaften zugesetzt werden.
Raoult-Gesetz (Abschn. 14.7, S. 216). Der Partialdruck einer Komponente einer idealen Lösung ist gleich Stoffmengenanteil der Komponente mal Dampfdruck der reinen Komponente.
Raschig-Verfahren (Abschn. 27.6, S. 409). Verfahren zur Herstellung von Hydrazin aus Ammoniak und Natriumhypochlorit.
REACH-Verordnung (Abschn. 36.2, S. 622). Verordnung der Europäischen Union zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe.
Reaktand oder **Edukt** (Abschn. 4.1, S. 50). Substanz, die bei einer chemischen Reaktion verbraucht wird.
Reaktionsenergie ΔU (Abschn. 5.4, S. 62; Abschn. 21.1, S. 324). Gesamtenergie, die bei einer chemischen Reaktion aufgenommen oder abgegeben wird; sie entspricht der Differenz der inneren Energien von Produkten und Reaktanden.
Reaktionsenthalpie ΔH (Abschn. 5.4, S. 62; Abschn. 21.2, S. 325). Energie, die als Wärme bei einer chemischen Reaktion aufgenommen oder abgegeben werden kann:
$\Delta H = \Delta U + p\Delta V$.
Reaktionsgeschwindigkeit (Abschn. 16.1, S. 249). Konzentrationsabnahme eines Reaktanden oder Konzentrationszunahme eines Reaktionsprodukts pro Zeiteinheit; sie ändert sich in der Regel im Verlaufe der Reaktion.

Reaktionskinetik (Kap. 16, S. 248). Lehre der Reaktionsgeschwindigkeiten und Reaktionsmechanismen.
Reaktionsmechanismus (Einleitung zu Kap. 16, S. 248; Abschn. 16.6, S. 259). Beschreibung des Ablaufs einer chemischen Reaktion im Einzelnen.
Reaktionsordnung (Abschn. 16.2, S. 250 ff.). Die Summe der Exponenten im Geschwindigkeitsgesetz.
Reaktionsquotient Q (Abschn. 17.2, S. 273). Zahlenwert, der sich ergibt, wenn beliebige Stoffmengenkonzentrationen (oder Partialdrücke) in den Ausdruck des Massenwirkungsgesetzes eingesetzt werden. Wenn $Q = K_c$ (bzw. $Q = K_p$), so herrscht Gleichgewicht; wenn $Q < K$, so läuft die Reaktion nach rechts ab, wenn $Q > K$, so läuft sie nach links ab.
Reaktive Zwischenstufe (Intermediat) (Abschn. 31.5, S. 504). Während einer Reaktion kurzzeitig auftretende, schnell weiterreagierende Substanz.
Reduktion (Abschn. 15.3, S. 234). Teil einer Reaktion, bei der es zur Aufnahme von Elektronen, d. h. zur Erniedrigung der Oxidationszahl kommt.
Reduktionsmittel (Abschn. 15.3, S. 234). Substanz, die bei einer chemischen Reaktion oxidiert wird und dadurch die Reduktion einer anderen Substanz bewirkt.
Reduktionspotenzial (Abschn. 22.7, S. 346). Halbzellenpotenzial für einen Reduktionsprozess.
Reduzierende Chlorierung (Abschn. 24.5, S. 377). Verfahren zur Synthese von Chloriden aus Oxiden, Kohlenstoff und Chlor.
Reformatsky-Reaktion (Abschn. 32.6, S. 530). Reaktion zur Herstellung von Hydroxycarbonsäuren mit Hilfe von zinkorganischen Verbindungen.
Regioselektive Reaktion (Abschn. 31.5, S. 505). Reaktion, bei der von zwei oder mehreren möglichen konstitutionsisomeren Reaktionsprodukten überwiegend nur eines gebildet wird.
Regulation (Abschn. 34.8, S. 580). Durch Transkriptionskontrolle sorgen Regulator-Proteine dafür, dass Proteine nur dann synthetisiert werden, wenn sie benötigt werden.
Rektifikation siehe Destillation
Relative Atommasse A_r (Abschn. 2.8, S. 38). Masse eines Atoms relativ zum zwölften Teil der Masse eines Atoms $^{12}_{6}C$.
Relative Formelmasse und **relative Molekülmasse** M_r (Abschn. 3.1.1, S. 42). Summe der relativen Atommassen A_r aller Atome in der Anzahl wie in der chemischen Formel bezeichnet.
Replikation (Abschn. 34.7, S. 578). Verdoppelung von DNA.
Resonanz siehe Mesomerie
Rezeptor (Abschn. 33.4, S. 555; Abschn. 34.4, S. 568). Molekulare Gruppe in einem biochemischen Molekül, an das sich ein Botenstoff anlagern kann und damit ein Signal auslöst.
Ribonucleinsäure (RNA) (Abschn. 34.7, S. 576). Nucleinsäure aus Nucleotiden, die Ribose als Zuckerkomponente enthalten.
Ribosom (Abschn. 34.8, S. 579 f.). Partikel, an dem die Proteinsynthese stattfindet. Die Codons einer Matrizen-RNA werden eines nach dem anderen interpretiert und die entsprechende Aminosäure an die wachsende Polypeptid-Kette angebaut.
RNA siehe Ribonucleinsäure
Röntgenbeugung (Abschn. 13.1, S. 197). Verfahren zur Bestimmung von Kristallstrukturen, bei dem ein Röntgenstrahl auf einen Kristall gerichtet wird und die Richtung und Intensität der gebeugten Strahlen ausgewertet wird.
Röntgenstrahlen (Abschn. 6.3.1, S. 78). Von einem Atom ausgehende Strahlung, nachdem Elektronen aus inneren Schalen herausgestoßen wurden und Elektronen aus äußeren Schalen auf die inneren Schalen springen.
Rösten von Erzen (Abschn. 29.3, S. 449). Erhitzen von Erzen an Luft; dabei werden Sulfide und Carbonate in Oxide umgewandelt.
Röstreaktion (Abschn. 29.4, S. 449). Reduktionsverfahren bei manchen Sulfiden (Cu_2S, PbS), bei denen das Sulfid selbst als Reduktionsmittel wirkt. Ein Teil des Sulfids wird mit Luft in das Oxid umgewandelt, das Oxid und weiteres Sulfid reagieren zum Metall und SO_2.

S

***s*²-Ion** (Abschn. 7.6, S. 109). Ion mit der Elektronenkonfiguration s^2 für die Außenelektronen.
Salzbrücke (Abschn. 22.7, S. 345). Rohr, das mit einer Salzlösung gefüllt ist und die zwei Halbzellen einer galvanischen Zelle verbindet.
Salzeffekt (Abschn. 20.1, S. 314). Zusatz von Salzen zu einer Lösung erhöht die Löslichkeit von schwerlöslichen Verbindungen.
Satz von Hess oder **Gesetz der konstanten Wärmesummen** (Abschn. 5.5, S. 64). Die Reaktionsenthalpie ist unabhängig davon, ob eine Reaktion in einem oder mehreren Schritten abläuft.
Sauerstoff-Blasverfahren (Abschn. 29.5, S. 455). Verfahren zur Gewinnung von Stahl aus Roheisen. Mit einem Sauerstoffstrahl werden Verunreinigungen im flüssigen Roheisen oxidiert.
Sauerstoff-Kohlendioxid-Zyklus (Abschn. 28.5, S. 433). Gruppe von natürlichen und künstlichen Vorgängen, durch die Sauerstoff und Kohlendioxid ständig der Atmosphäre entnommen und ihr wieder zugeführt werden.
Säure (Abschn. 15.4, S. 237; Abschn. 18.1/2, S. 280; Abschn. 18.5, S. 285; Abschn. 18.6, S. 287). Nach Arrhenius: eine Wasserstoff-Verbindung, die in wässriger Lösung unter Abgabe von H^+-Ionen und Bildung von H_3O^+-Ionen dissoziiert. Nach Brønsted: eine Verbindung, die H^+-Ionen abgeben kann (Protonen-Donator). Nach Lewis: ein Elektronenpaar-Akzeptor.
Säureanhydrid, saures Oxid (Abschn. 15.5, S. 240). Nichtmetalloxid, das mit Wasser eine Säure bildet.
Säuredissoziationskonstante K_S (Abschn. 19.2, S. 293). Gleichgewichtskonstante für die Dissoziation einer Säure.
Schale (Abschn. 6.2.1, S. 75; Abschn. 6.5, S. 84). Gruppe von Orbitalen eines Atoms mit gleicher Hauptquantenzahl n.
Schichtenstruktur (Abschn. 12.1, S. 183). Kristall, der aus Schichten besteht, in denen die Atome kovalent miteinander verbunden sind; zwischen den Schichten bestehen London-

Kräfte oder Ionenanziehungen mit dazwischenliegenden Gegenionen.

Schlacke (Abschn. 29.4, S. 449). Material, das bei Schmelzprozessen aus Zuschlagstoffen und der Gangart eines Erzes entsteht und in flüssiger Form abgetrennt wird; Zweck ist die Abtrennung der Gangart.

Schmelzenthalpie (Abschn. 11.8, S. 177). Aufzuwendende Energie, um eine gegebene Menge eines Feststoffes bei gegebener Temperatur zu verflüssigen; die **Kristallisationsenthalpie** hat den gleichen Betrag, jedoch negatives Vorzeichen.

Schmelzpunkt siehe Gefrierpunkt

Schnelles Neutron (Abschn. 35.8.2, S. 604). Schnell bewegtes Neutron, das bei einer Kernreaktion entsteht.

Schottky-Defekt (Abschn. 12.5, S. 192). Defekt in einem Kristall, bei dem Ionen paarweise fehlen.

Schrödinger Gleichung (Abschn. 6.4.4, S. 83). Gleichung, mit der die Wellenfunktionen der Orbitale berechnet werden.

Schutzgruppe (Abschn. 32.8, S. 535; Abschn. 34.9, S. 582 f.). Molekül, das an eine funktionelle Gruppe vorübergehend gebunden wird damit diese nicht reagiert.

Schwache Säuren und Basen (Abschn. 15.4, S. 238). Säuren und Basen, die nur partiell H_3O^+- bzw. OH^--Ionen in wässriger Lösung bilden.

Seigern (Abschn. 29.3, S. 448; Abschn. 29.5, S. 454). Abtrennen eines Minerals oder eines Metalls von Verunreinigungen durch Schmelzen und Abfließenlassen.

Sekundärer Alkohol (Abschn. 32.3, S. 517). Alkohol, in dem die OH-Gruppe an ein sekundäres Kohlenstoff-Atom gebunden ist.

Sekundäres Kohlenstoff-Atom (Abschn. 31.1, S. 496). Kohlenstoff-Atom, an das zwei weitere Kohlenstoff-Atome gebunden sind.

Sekundärstruktur eines Proteins (Abschn. 34.6, S. 573). Die räumliche Anordnung einer Protein-Kette; dazu gehören die α-Helix und die Faltblattstrukturen.

Seltene Erden siehe Lanthanoide

Sesquiterpen (Abschn. 34.1, S. 559). Terpen-Molekül, das aus drei Isopren-Einheiten aufgebaut ist.

Sesselform (Abschn. 31.1.1, S. 498). Konformation des Cyclohexan-Rings, die Ähnlichkeit zu einem Sessel hat.

Siedepunkt (Abschn. 11.6, S. 176). Temperatur, bei welcher der Dampfdruck einer Flüssigkeit gleich groß ist wie der äußere Atmosphärendruck; der normale Siedepunkt wird bei einem Dampfdruck von 101,3 kPa beobachtet.

Siedepunktserhöhung ΔT_S (Abschn. 14.8, S. 218). Erhöhung des Siedepunkts eines Lösungsmittels, wenn ein nichtflüchtiger Stoff darin gelöst ist; $\Delta T_S = E_S \cdot b$ (E_S = molale Siedepunktserhöhung; b = Molalität).

SI-Einheit (Abschn. 1.4, S. 28 und Einband vorne). Maßeinheit im Internationalen Einheitensystem.

Sievert (Abschn. 35.6, S. 600). Maßeinheit für die biologisch wirksame, absorbierte Energiedosis ionisierender Strahlung. Für die ältere Einheit rem gilt: 1 Sv = 100 rem.

σ-Bindung (Abschn. 9.4, S. 136). Kovalente Bindung mit hoher, rotationssymmetrisch verteilter Ladungsdichte im Bereich zwischen zwei Atomkernen.

Signalstoff siehe Botenstoff

Signifikante Stellen (Abschn. 1.5, S. 29). Anzahl der Ziffern eines Zahlenwertes, die aussagekräftig sind.

Silan (Abschn. 28.4, S. 432). Verbindung, die nur aus Silicium und Wasserstoff besteht.

Silbercoulombmeter (Abschn. 22.4, S. 342). Elektrolysezelle, in der Silber abgeschieden wird; aus der abgeschiedenen Silbermenge kann die durchflossene Elektrizitätsmenge berechnet werden.

Sol siehe kolloide Lösung.

Solvatation (Abschn. 14.3, S. 211). Umhüllung von gelösten Teilchen durch Lösungsmittel-Moleküle aufgrund von anziehenden Kräften.

Solvay-Verfahren (Abschn. 29.6, S. 458). Verfahren zur Herstellung von Natriumcarbonat („Soda“).

Sonderabfall (Abschn. 36.2, S. 626). Abfall, der Gefahrstoffe enthält und nur von dafür befugten Institutionen entsorgt werden darf.

Sonogashira-Kupplung (Abschn. 32.2, S. 516). Katalytische Reaktion um eine Aryl-Gruppe an ein Alkin zu knüpfen.

Spannungsreihe (Abschn. 22.7, S. 346). Liste der Normalpotenziale nach zunehmenden Werten.

Spektrochemische Serie (Abschn. 30.5, S. 490). Eine Serie von Liganden, geordnet nach der Zunahme der Orbitalenergie-Aufspaltung Δ_o, die sie verursachen.

Spektrum (Abschn. 6.2, S. 74; Abschn. 34.5, S. 569). Durch Aufteilung von Licht in Abhängigkeit der Wellenlänge erhaltenes Muster. Weißes Licht, in dem alle Wellenlängen vorkommen, ergibt ein kontinuierliches Spektrum. Substanzen, die aus einem angeregten Zustand Licht emittieren, ergeben ein Linienspektrum.

Spezifische Wärme (Abschn. 5.2, S. 60). Benötigte Wärmemenge, um 1 g einer Substanz um 1 °C zu erwärmen.

Spiegelebene (Abschn. 12.2, S. 185). Symmetrieelement, das zur Symmetrieoperation der Spiegelung gehört.

Spin (Abschn. 6.5, S. 86 f.). Siehe auch Kernspin. Deutung des Magnetfelds eines Elektrons als Folge einer Drehung um seine eigene Achse. Nur zwei Spinzustände sind möglich, die durch die Spinquantenzahl $s = +\frac{1}{2}$ oder $-\frac{1}{2}$ charakterisiert werden.

Spinpaarungsenergie P (Abschn. 30.5, S. 490). Energie, die aufzubringen ist, um zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin in ein Orbital zu bringen.

Spin-Spin-Kopplung (Abschn. 13.2, S. 203). Gegenseitige Ausrichtung der Spins von Atomkernen, die zur Aufspaltung von Signalen in der NMR-Spektroskopie führt.

s^2p^6-Ion (Abschn. 7.4, S. 106; Abschn. 7.6, S. 109). Ion mit der Edelgaskonfiguration ns^2np^6.

Spiran (Abschn. 31.1, S. 497). Verbindung, in der zwei ringförmige Molekülgerüste über ein gemeinsames C-Atom miteinander verbunden sind.

Spontaner Prozess (Abschn. 21.3, S. 326). Prozess, der freiwillig abläuft.

Sprungtemperatur siehe Supraleiter.

Spurenelement (Einleitung zu Kap. 34, S. 558). Für die biochemischen Lebensprozesse essentielles Element, das in

kleinen Mengen vom Organismus benötigt wird. Dazu gehören Si, Se, I, V, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ni, Cu und Zn.

Stabilitätskonstante siehe Komplexbildungskonstante

Standardabweichung (Abschn. 1.6, S. 30). Zahlenwert zur Abschätzung der Präzision eines Messwerts.

Standard-Bildungsenthalpie siehe Bildungsenthalpie

Starke Säuren und Basen (Abschn. 15.4, S. 238). Säuren und Basen, die in wässriger Lösung vollständig dissoziieren.

Steam Reforming (Abschn. 23.2.1, S. 365). Technisches Verfahren zur Gewinnung von Wasserstoff aus Wasserdampf und Kohlenwasserstoffen bei hoher Temperatur.

Stereogenes Atom (Abschn. 33.1, S. 542). Atom, das mit vier verschiedenen Atomen oder Atomgruppen verbunden ist.

Stereoisomere (Abschn. 30.4, S. 483; Abschn. 31.1.1, S. 499; Abschn. 31.2, S. 501; Abschn. 33.1, S. 542). Verbindungen mit gleicher Konstitution, aber unterschiedlicher räumlicher Anordnung der Atome. Stereoisomere können Diastereomere (zum Beispiel *cis-trans*-Isomere) oder Enantiomere sein.

Stereoselektive Reaktion (Abschn. 33.2, S. 546). Reaktion, bei der ein bestimmtes Enantiomeres entsteht.

Sterische Hinderung (Abschn. 32.1, S. 514). Hinderung des Ablaufs einer chemischen Reaktion oder von einem bestimmten Reaktionsmechanismus durch die Anwesenheit von voluminösen Substituenten.

Steroid (Abschn. 34.4, S. 567). Derivat des Cholesterols. Einige wichtige Hormone sind Steroide.

Stickstoff-Fixierung (Abschn. 27.3, S. 406). Vorgang, bei dem elementarer Stickstoff in Stickstoff-Verbindungen umgewandelt wird.

Stöchiometrie (Einleitung zu Kap. 3, S. 41). Die Lehre der quantitativen Mengenbeziehungen zwischen Elementen in einer Verbindung und zwischen Elementen und Verbindungen, die an einer chemischen Reaktion beteiligt sind.

Stoffmengenanteil x (Abschn. 10.6, S. 160; Abschn. 14.6, S. 213). Verhältnis der Stoffmenge (in Mol) einer Komponente eines Gemisches zur gesamten Stoffmenge des Gemisches.

Stoffmengenkonzentration c (Abschn. 4.4, S. 54; Abschn. 14.6, S. 214). Konzentrationsangabe einer Lösung als Stoffmenge gelöster Stoff pro Volumen Lösung (mol/L). Frühere (nicht mehr zu verwendende) Bezeichnung: Molarität.

Strahlungsexposition (Abschn. 35.6, S. 600). Strahlungsmenge, der ein Objekt pro Masseneinheit ausgesetzt ist; Maßeinheit: Bq/kg.

Strecker-Synthese (Abschn. 32.8, S. 535). Reaktion zur Herstellung von Aminosäuren aus Aldehyden mit HCN und Ammoniak.

Strukturfaktor (Abschn. 13.1, S. 201). Mathematischer Ausdruck für die Beziehung zwischen den Atomlagen in einem Kristall und der Intensität eines gebeugten Röntgenstrahls.

Strukturformel oder **Konstitutionsformel** (Abschn. 3.1.1, S. 42). Formel, in der jedes vorhandene Atom eines Moleküls einzeln bezeichnet ist und in der die miteinander verbundenen Atome durch Bindungsstriche angezeigt sind.

Strukturisomere siehe Konstitutionsisomere.

Sublimation (Abschn. 11.10, S. 179). Direkte Verdampfung eines Feststoffes ohne zwischenzeitliche Verflüssigung.

Substituent siehe funktionelle Gruppe

Substitutionsreaktion (Abschn. 31.5, S. 504; Abschn. 31.7, S. 507 f.; Abschn. 32.1, S. 514). Reaktion, bei der ein Substituent durch einen anderen Substituenten ersetzt wird.

Substrat (Abschn. 4.1, S. 50; Abschn. 34.10, S. 584). Reaktand, auf den das Interesse gerichtet ist.

Supraleiter (Abschn. 9.9, S. 148). Material, das unterhalb einer Sprungtemperatur T_C keinen elektrischen Widerstand hat.

Supramolekulare Chemie (Abschn. 33.4, S. 553). Teilgebiet der Chemie, das sich mit der Assoziation von Molekülen durch molekulare Passgenauigkeit befasst.

Suspension (Abschn. 1.2, S. 25). Heterogenes Gemisch eines flüssigen und eines festen Stoffes.

Symmetrieelement (Abschn. 12.2, S. 185). Inversionszentren, Drehachsen und Spiegelebenen sind Symmetrieelemente, die zu bestimmten Symmetrieoperationen gehören.

Symmetrieoperation (Abschn. 12.2, S. 185). Abbildung (oder Bewegung) eines Körpers, nach deren Ausführung nicht erkennbar ist, ob eine Abbildung stattgefunden hat oder nicht.

Syndiotaktisches Polymeres (Abschn. 33.3, S. 549). Polymermolekül, bei dem sich die Seitengruppen abwechselnd auf der einen und anderen Seite befinden.

System (Abschn. 21.1, S. 324). Teilstück der Natur, auf das die Betrachtung gerichtet ist.

Szintillations-Zähler (Abschn. 35.4, S. 595). Gerät zur quantitativen Messung von radioaktiven Emissionen; diese erzeugen Lichtblitze auf einer fluoreszierenden Substanz, die photoelektrisch registriert und gezählt werden.

T

Tautomerie (Abschn. 32.5, S. 525). Chemisches Gleichgewicht, bei dem zwei *tautomere* Moleküle miteinander im Gleichgewicht stehen. Tautomere Moleküle sind Konstitutionsisomere, die sich durch die Position eines Protons unterscheiden. Von besonderer Bedeutung ist die *Keto-Enol*-Tautomerie, an der ein 1,3-Diketon und ein Enol (ungesättigter Alkohol) beteiligt sind.

Teilchen-Teilchen-Reaktion (Abschn. 35.8, S. 603). Kernreaktion, bei der ein Zielkern von einem nuklearen Projektil getroffen wird und ein neuer Kern unter Emission eines anderen Teilchens entsteht.

Temperatur (Abschn. 5.2, S. 60; Abschn. 10.3, S. 154 und Abschn. 10.5.1, S. 159). Zustandsgröße von Materie, die bestimmt, in welcher Richtung Wärme fließt. Bei einem Gas ist sie der mittleren kinetischen Energie der Teilchen proportional.

Tensid (Abschn. 14.14, S. 225; Abschn. 34.3, S. 566). Molekül, das ein hydrophiles und ein hydrophobes Ende besitzt.

Terpene (Abschn. 34.1, S. 559). Kohlenwasserstoffe und sich davon ableitende Alkohole, Ether, Aldehyde und Ketone, deren Molekülgerüst aus mehreren Isopren-Einheiten (C_5H_8) aufgebaut ist. Die Duftstoffe der Pflanzenwelt sind Terpene.

Tertiärer Alkohol (Abschn. 32.3, S. 517). Alkohol, dessen OH-Gruppe an ein tertiäres Kohlenstoff-Atom gebunden ist.

Tertiäres Kohlenstoff-Atom (Abschn. 31.1, S. 496). Kohlenstoff-Atom, das mit drei weiteren Kohlenstoff-Atomen verbunden ist.
Tertiärstruktur eines Proteins (Abschn. 34.6, S. 575). Die Abfolge der Sekundärstrukturen eines Proteins.
Tetraederlücke (Abschn. 12.3, S. 188). Lücke zwischen vier tetraedrisch angeordneten, sich berührenden Kugeln einer dichtesten Kugelpackung.
Theoretische Ausbeute (Abschn. 4.3, S. 54). Maximale Produktmenge bei einer chemischen Reaktion, nach der Reaktionsgleichung berechnet.
Theorie des Übergangszustands (Abschn. 16.4.2, S. 257). Theorie, bei der das vorübergehende Auftreten eines Übergangszustands (oder aktivierten Komplexes) im Verlaufe eines Reaktionsschrittes angenommen wird.
Thermische Neutronen siehe langsame Neutronen.
Thermit-Verfahren, Goldschmidt-Verfahren (Abschn. 29.4, S. 451). Reduktion eines Metalloxids mit Aluminium.
Thermochemie (Einleitung zu Kap. 5, S. 59). Studium der bei chemischen Prozessen umgesetzten Wärmemengen.
Thermodynamik (Einleitung zu Kap. 21, S. 323). Die Lehre der Energieänderungen, die chemische und physikalische Vorgänge begleiten.
Thermonukleare Reaktion (Abschn. 35.10, S. 609). Kernfusionsreaktion, die bei sehr hohen Temperaturen stattfindet.
Thiol (Abschn. 32.3, S. 520). Verbindung, in der die SH-Gruppe vorkommt.
Titration (Abschn. 15.7, S. 242; Abschn. 19.7, S. 306; Abschn. 22.10, S. 355). Vorgang, bei dem eine Lösung bekannter Konzentration zu einer zu bestimmenden Lösung gegeben wird, um deren Konzentration zu ermitteln.
Titrationskurve (Abschn. 19.7, S. 307; Abschn. 22.10, S. 355). Graph zur Darstellung des *p*H-Werts oder des Reduktionspotenzials als Funktion der zugegebenen Reagenzmenge im Verlaufe einer Tritration.
t_{2g}-Orbitale (Abschn. 30.5, S. 485). Ein Satz von drei entarteten *d*-Orbitalen in einem oktaedrischen Komplex.
Toxikologie (Abschn. 36.3, S. 626). Lehre der Vergiftungen.
Toxische Dosis (Abschn. 36.3, S. 626). Krankmachende Dosis eines Giftstoffs.
Transfer-RNA (tRNA) (Abschn. 34.8, S. 579). Nucleinsäure, die eine spezifische Aminosäure trägt und ein Anticodon hat, das dieser Aminosäure entspricht.
Transkription (Abschn. 34.8, S. 578). Biosynthese der Matrizen-RNA, bei der die Basenfolge einer DNA auf die RNA „umgeschrieben" wird.
Translation bei Kristallen (Abschn. 12.2, S. 185). Symmetrieoperation durch Verschiebung um einen Translationsvektor.
Translation bei Proteinen (Abschn. 34.8, S. 579). Aufbau eines Proteins in einem Ribosom an einer mRNA.
Transurane (Abschn. 35.8.3, S. 604). Die Elemente, die im Periodensystem dem Uran folgen.
Triglycerid (Abschn. 34.3, S. 564). Ein Ester, der aus 1 mol Glycerin und 3 mol Fettsäuren entsteht. Fette und Öle sind Triglyceride.
Tripelpunkt (Abschn. 11.10, S. 179). Temperatur und Druck, bei dem von einer Substanz die feste, flüssige und gasförmige Phase miteinander im Gleichgewicht stehen.
tRNA siehe Transfer-RNA

U

Übergangselemente(-metalle) siehe Nebengruppen
Übergangszustand siehe aktiver Komplex
Überspannung (Abschn. 22.11, S. 356). Zusätzliche Spannung, die über das theoretische Zellenpotenzial hinaus angelegt werden muss, um eine Elektrolysereaktion in Gang zu bringen.
Umgebung (Abschn. 21.1, S. 324). Teilstück der Natur, auf das die Betrachtung nicht gerichtet ist.
Umkehrosmose (Abschn. 14.9, S. 220). Osmose in umgekehrter Richtung, verursacht durch Druck.
Unedle Metalle siehe Edle Metalle
Ungesättigte Verbindung (Abschn. 31.2/3, S. 500 ff.). Verbindung, in der CC-Doppel- oder -Dreifachbindungen vorkommen.
Unschärferelation (Abschn. 6.4.2, S. 81). Man kann von einem Teilchen nicht gleichzeitig Ort und Impuls exakt bestimmen.
Unterschale (Abschn. 6.5, S. 84; Abschn. 6.8, S. 93). Durch die Nebenquantenzahl l bezeichnete Gruppe von Orbitalen gleicher Energie in einer Schale.
Urethan (Abschn. 32.7, S. 535). Ester der Carbamidsäure, d. h. Verbindungen mit der Atomgruppe $R^1-NH-CO-OR^2$ (R^1, R^2: Alkyl- oder Aryl-Gruppe).

V

Valenzband (Abschn. 9.6, S. 143; Abschn. 9.9, S. 146). Band in einem Kristall, das mit den Valenzelektronen besetzt ist.
Valenzelektronen (Abschn. 6.6, S. 90). Elektronen der äußersten Schale eines Hauptgruppenelements, der äußersten zwei Schalen eines Nebengruppenelements oder der äußersten drei Schalen eines Lanthanoids oder Actinoids.
Valenzelektronenpaar-Abstoßungs-Theorie (Abschn. 9.2, S. 128). Theorie zur Voraussage der Molekülgestalt durch Beachtung der gegenseitigen Abstoßung zwischen bindenden wie auch nichtbindenden Valenzelektronenpaaren eines Atoms.
Valenzstrichformel siehe Lewis-Formel
Van-Arkel-de-Boer-Verfahren (Abschn. 29.5, S. 454). Verfahren zur Reinigung von Metallen durch chemische Transportreaktion mit Iod.
Van-der-Waals-Gleichung (Abschn. 10.9, S. 164). Zustandsgleichung für reale Gase, die intermolekulare Anziehungskräfte und die Volumenbeanspruchung der Moleküle berücksichtigt.
Van-der-Waals-Kräfte siehe intermolekulare Kräfte
Van-der-Waals-Radius (Abschn. 7.1, S. 100). Radius für die effektive Größe eines Atoms, das nur durch Van-der-Waals-Kräfte in Kontakt zu einem anderen Atom gehalten wird.
Van't-Hoff-Faktor i (Abschn. 14.12, S. 224). Verhältnis der beobachteten Gefrierpunktserniedrigung, Siedepunktserhö-

hung, Dampfdruckerniedrigung oder des osmotischen Druckes einer Elektrolyt-Lösung relativ zum Erwartungswert für eine Nichtelektrolyt-Lösung.
Verbindung (Abschn. 1.2, S. 23 f.). Reiner Stoff, bestehend aus mehreren Elementen in festgelegtem Mengenverhältnis.
Verbotene Energiezone (Abschn. 9.6, S. 143; Abschn. 9.9, S. 147). Zone im Energiediagramm für die Bänder eines Kristalls; kein Elektron kann eine Energie haben, die in diese Zone fällt.
Verdampfungsenthalpie (Abschn. 11.4, S. 175; Abschn. 11.7, S. 176). Aufzuwendende Energie, um eine gegebene Flüssigkeitsmenge bei gegebener Temperatur zu verdampfen; die **Kondensationsenthalpie** hat den gleichen Betrag, jedoch negatives Vorzeichen.
Verseifung (Abschn. 32.6, S. 529; Abschn. 34.3, S. 565). Hydrolytische Spaltung eines Carbonsäureesters in einen Alkohol und eine Carbonsäure. Bei der basischen Verseifung eines Triglycerids sind die Reaktionsprodukte Glycerin und Fettsäure-Anionen (Seifen).
Viskosität (Abschn. 11.3, S. 174). Widerstand, den eine Flüssigkeit dem Fließen entgegensetzt.
Vitamine (Abschn. 34.4, S. 568; Abschn. 34.10, S. 586). Essenzielle Nahrungsbestandteile, die als Bauteile von Coenzymen oder prosthetischen Gruppen in Enzymen benötigt werden.
Voltaische Zelle siehe galvanische Zelle
Volumenanteil φ (Abschn. 14.6, S. 215). Konzentrationsangabe als Verhältnis des Volumens einer Komponente zur Summe der Volumina aller Komponenten.
Volumenarbeit $p\Delta V$ (Abschn. 5.4, S. 62; Abschn. 21.2, S. 325). Arbeit, die geleistet wird, wenn ein Volumen um einen Betrag ΔV bei einem Druck p verändert wird.
Volumetrische Analyse (Abschn. 15.7, S. 242). Quantitative chemische Analyse, die auf der Messung von Lösungsvolumina basiert.

W

Wärme (Abschn. 5.2, S. 60). Energieform, die spontan von einem Körper höherer Temperatur zu einem niedrigerer Temperatur fließt.
Wärmekapazität (Abschn. 5.3, S. 61). Benötigte Wärmemenge, um eine gegebene Masse um 1 °C zu erwärmen.
Wassergas (Abschn. 23.2.1, S. 365). Gemisch aus CO und H_2, das technisch durch Reaktion von Wasserdampf mit heißem Koks erhalten wird.
Wasserstoff-Brücke (Abschn. 9.8, S. 145; Abschn. 11.2, S. 172). Intermolekulare Anziehung zwischen dem Wasserstoff-Atom eines Moleküls und einem einsamen Elektronenpaar eines anderen Moleküls; das Wasserstoff-Atom muss eine relativ hohe δ^+ Partialladung haben, das einsame Elektronenpaar muss zu einem elektronegativen Atom gehören (vorzugsweise F, O oder N).
Wellenfunktion ψ (Abschn. 6.4.3, S. 82). Mathematische Funktion zur Beschreibung eines Elektrons als Welle. ψ^2 ist proportional zur Ladungsdichte des Elektrons.
Williamson-Synthese (Abschn. 32.4, S. 520). Reaktion zur Synthese von Ethern aus Halogenalkanen und Alkanolaten.
Wittig-Reaktion (Abschn. 32.5, S. 524). Reaktion zur Synthese von Alkenen, bei der ein Alkylmethylentriphenylphosphoran aus einem Alkyltriphenylphosphonium-Salz und Butyllithium hergestellt wird und dieses dann mit einem Keton umgesetzt wird.
Wurzel aus dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat (Abschn. 10.7, S. 161). Die Wurzel aus dem Mittelwert der Quadrate der Geschwindigkeiten von Molekülen in einem Gas.

Z

Zentralatom (Abschn. 30.1, S. 477). Atom oder Ion im Mittelpunkt eines Komplexes, an das Liganden gebunden sind.
Zerfallskonstante (Abschn. 35.5, S. 596). Die Geschwindigkeitskonstante für das Zerfallsgesetz eines radioaktiven Nuclids.
Ziegler-Natta-Katalysator (Abschn. 33.3, S. 549). Katalysator für die Polyinsertionsreaktion, bestehend aus einer Übergangsmetall-Verbindung und Trialkylaluminium.
Zintl-Phase (Abschn. 28.4, S. 432). Halbmetallische Verbindung mit einer Anionenteilstruktur, die den Valenzregeln entspricht.
Zone der Stabilität (Abschn. 35.1, S. 591). Zone in einem Graphen, in dem die Zahl der Neutronen gegen die Zahl der Protonen aufgetragen ist und in der stabile Nuclide durch Punkte bezeichnet sind.
Zonenschmelzen (Abschn. 29.5, S. 454). Verfahren zur Reinigung von Werkstoffen, bei dem eine Zone eines Stabes aufgeschmolzen wird und dann langsam durch den Stab gezogen wird. Die Verunreinigungen sammeln sich in der geschmolzenen Zone und finden sich schließlich am Ende des Stabes.
Zustandsdiagramm siehe Phasendiagramm.
Zustandsfunktion (Abschn. 21.1, S. 324). Funktion, die vom Zustand (Temperatur, Druck, Zusammensetzung usw.) eines Systems abhängt. Sie ist unabhängig vom Weg, auf dem der Zustand erreicht wird. U, H, S und G sind Zustandsfunktionen.
Zustandsgrößen (Abschn. 10.3, S. 154). Druck, Volumen und Temperatur sind die Zustandsgrößen eines Gases.
Zwischengitterplatz (Abschn. 12.5, S. 192). Lage in einer Kristallstruktur zwischen den regulären Atompositionen.
Zwischenprodukt (Abschn. 16.4, S. 255). Substanz, die im Verlaufe einer chemischen Reaktion entsteht und wieder verbraucht wird.
Zwitterion, Betain (Abschn. 32.7, S. 533; Abschn. 32.8, S. 535). Molekül, das eine kationische und eine anionische Gruppe enthält, entstanden durch eine Säure-Base-Reaktion zwischen einer sauren und einer basischen Gruppe im Molekül.

Sachverzeichnis

Seitenverweise in *kursiver* Schrift beziehen sich auf die Schlüsselworte im Glossar (S. 664ff.). **Halbfette** Seitenzahlen bezeichnen die Hauptfundstellen im Text.

A

Abbildung (Symmetrie) 185
Abdampfen 26
Abfallentsorgung 626
Abfallgesetze 621, 626
Abfallnachweisverfahren 626
Abgabe von Energie 62f., 324
Abgangsgruppe 514f.
Abgaskatalysator 264f.
Abgasnorm, europäische 416
abgeleitete Maßeinheiten 28
abgeschlossenes System 324
Abschirmung 101f., *664*
absolute Ausbeute 54
absolute Entropie 330f.
absolute Messskala 155
absolute Standard-Entropie 330, *664*
– Tabelle 331, 635f.
absolute Temperatur 155, *664*
absoluter Nullpunkt 155, 330
absorbierte Energiedosis 600, *664*
Absorptionsspektrum 490, 569
Abspaltungs-Additions-Mechanismus 514, 519
Abstand zwischen Kristallebenen 199f.
abstoßende Kraft 99, 189
Abstoßung zwischen Elektronenpaaren 128ff.
Acetal 521, 522, *664*
Acetaldehyd 203, 250, 418, 521, 526, 624
Acetamid 534
Acetanhydrid 528, 534
Acetat 280, 292ff.
– Löslichkeit 232
Acetat-Puffer 299
Acetessigester 531
Acetessigsäure 531
Aceton 521f., 624
Acetonitril 204, 527, 534, 624
Acetophenon (Acetylbenzol) 528
Acetylaceton 525
Acetylchlorid 528
Acetyl-Coenzym A 560, 586f.
Acetylen (Ethin) 204, 392, **502**
– Additionsreaktionen 505
– Bindungsverhältnisse 117, 139, 502
– Polymerisation 550
– Synthese 431, 502
– thermodynamische Daten 330f., 635
Acetylendicarbonsäure 507
Acetyl-Gruppe 528
– Übertragung 528, 529, 586
Acetylid-Ion 431, 502
Acetylsalicylsäure 531
Achat 434
achiral 542
Acht-minus-N-Regel 116, 121f.
Achtzehn-Elektronen-Regel 479, 488f.
Acrylnitril 552
Acrylsäure 530
Actinium 370
Actinoide 79, 96, 468, *664*
Acylamin 534
Acylchlorid 528, 534
Acyl-Gruppe 508, **528**, *664*
Additions-Eliminierungs-Mechanismus 523, 529, *664*
Additionsreaktion 505ff., 522f., *664*
Adenin 576ff.
Adenosin 576
Adenosindiphosphat (ADP) 420, 587
Adenosinmonophosphat 587
Adenosintriphosphat (ATP) 420, 560, 576, 587
Adipinsäure 526, 551, 553
Adrenalin 567
Adsorption 27, 263, *664*
Aerosol 25
Aggregatzustand 25, 51, 169f., *664*
Airbag 157
akkurat 30
aktives Isopren 560
aktives Zentrum 584, *664*
aktivierende Substituenten 508f.
aktivierte Carboxy-Gruppe 536
aktivierte Essigsäure 560, 586, *664*
aktivierter Komplex 257f., *664*
Aktivierungsanalyse 612, *664*
Aktivierungsenergie 257, 261ff., 505, *664*
Aktivität **296**, 332, 344, 351, *664*
– von radioaktiven Substanzen 597, *664*
Aktivitätskoeffizient 296, 332, 344, *664*
Aktivkohle 430
akut toxisch, Piktogramm und Legaldefinition 617
akute Vergiftung 628
β-Alanin 586
Alanin 574
Alaun 463
Alchemie 21
Aldehyd 521, *664*
Aldehydrazon 523
Alder, Kurt 507
Aldimin 523
Aldohexose 561
Aldol 524
Aldoladdition 524, *664*
Aldopentose 561
Aldose 560f., *664*
Aldosteron 567
Aldoxim 523
Alizaringelb 298
Alkali-Mangan-Zelle 358f.
Alkalimetalle 79, 366, 452, **455**ff., *664*; s. auch bei den einzelnen Metallen
– Amide 409, 457
– Azide 410
– Halogenide 191, 377, 457
– Hydride 367, 457
– Hydroxide 232, 457f.
– Ionenradien 111, 456
– Lösungen in flüssigem Ammoniak 457
– Kronenether-Komplexe 554f.
– Oxide 191, 239, 457
– Phosphide 408, 457
– Reaktionen 366, 457f.
– Sulfide 395, 457
alkaline Zelle 358
Alkaloide 566, 568, *664*
Alkan **495**ff., *664*
– Substitutionsreaktionen 504
Alkanolat 518, 520
Alkanoylchlorid 528
Alken **500**f., 515f., 524, 527, *664*
– Addition an 505
– Polymerisation 547ff.
Alken-π-Komplex 492, 517, 549
Alkenol 525
Alkenyl-Rest 501
Alkin 502, 516, 527, *664*
– Polymerisation 550
Alkinid 502
Alkohol 513, **517**ff., 521, *664*
Alkoholat, Alkoxid (Alkanolat) 518, 520
alkoholische Gärung 518, 564, *664*
Alkylamin 533
Alkylammonium-Salz 533
Alkylcyanid 527
Alkylidentriphenylphosporan 524
Alkylisocyanat 534
Alkyllithium-Verbindung 516
Alkylmagnesiumhalogenid 516, 524
Alkylperoxid 418
Alkyl-Radikal 418, 504
Alkyl-Rest 496, *664*
Alkyltriphenylphosphoniumbromid 524
Allen 501
allosterisch 568
Allotropie 392f., *664*
Allred, A. L. 119
Allyl-Rest 501
Alpha-Aminosäure 572, *664*
Alpha-Helix 573, *665*
Alpha-Strahlen 36, 592, 600, *665*
Alpha-Teilchen 36, 592, 603
Alpha-Zerfall 592f., *665*
Altersbestimmung *665*
– geologische 602
– mit ^{14}C 598, *665*
Aluminium 226, 331, 437f., **462**ff.
– anodische Oxidation 357
– Häufigkeit 23, 462
– Herstellung 452
– Ionenradius 111, 438
– Ionisierungsenergie 103, 438
– Kovalenzradius 100
– organische Verbindungen 516
– physikalische Eigenschaften 438
– Reaktionen 366, 390, 462
– als Reduktionsmittel 431, 451
-acetat 463
-amalgam 463
-bromid 378
-butylat 226
-carbid 431
-chlorid 285, 305, **378**f., 462f., 507
-fluorid 378, 462
-hydrid 463
-hydroxid 239, 320f., 448, 463
-hydroxidoxid 194, 226, 321, 357f., 446, 448
-iodid 378, 462f.
-nitrat 463
-nitrid 408, 462
-oxid 446, 451, 452, 463
– Bildung 451, 462
– thermodynamische Daten 330f., 635
-phosphid 408
-salze, Löslichkeit 232
-selenid 462
-sulfat 463
-sulfid 396, 462
-triethyl 516, 549
aluminothermisches Verfahren 451
Alumosilicat (Aluminosilicat) 436f., *665*
Amalgam 373, 448
Amalgam-Verfahren 373f.
Amanitine 627
Ameisensäure 526, 527
– K_S-Wert 297, 526, 633
Americium 605, 610
-oxid 611
Amid 281f., 288, 409, 534
Amin 523f., **533**f., *665*
Aminobenzol (Anilin) 533f.
– K_B-Wert 297, 533, 633
4-Aminobenzolsulfonsäure 533f.
Aminonitril 535
Aminosäure 535f., 572f., 578f.
Aminosäure-Sequenz 573, 575
Ammin-Komplex 477ff.
Ammin-Ligand 477ff., *665*
Amminpentachloridoplatinat(IV) 478
Ammoniak 55, 389, 408, **409**, 535
– Assoziation 172
– basische Eigenschaften 238, 282f., 285, 295, 409
– Bildung und Zerfall 231–232, 254, 273, 275

– Dipolmoment 170f.
– K_B-Wert 295, 297, 633
– als Komplexligand 318ff., 481ff., 490f.
– kritische Daten 165
– als Lösungsmittel 282, 287f., 409, 457
– Molekülstruktur 42, 129f., 134, 170, 409
– Pufferlösung mit 300
– Reaktion mit
–– BF_3 285, 439
–– Carbonsäurederivaten 534
–– Halogenalkanen 533
–– HCl 331
–– Kohlendioxid 534
– in der spektrochemischen Serie 490
– Synthese 275, 367, **409**
– bei Synthesereaktionen 413, 420, 437, 458, 533
– thermodynamische Daten 330, 331, 636
– Titration 308
– Verbrennung 409, 413
– Verwendung 422
– wässrige Lösung 173, 238, 280, 282, 295, 409
Ammoniakat 288
Ammoniumacetat 305, 534
Ammoniumcarbamat 534
Ammoniumchlorid 191, 304, 331
Ammoniumcyanid 305
Ammoniumdihydrogenphosphat 420, 422
Ammoniumiodid 191
Ammonium-Ion 121, 232, 239, 414, 456
– quartäres 533
– saure Eigenschaften 282, 288, 300, 304
– substituiertes 533f.
Ammoniumnitrat 412, 422
Ammoniumsalze, Löslichkeit 232
Ammoniumsulfat 422
Ammoniumsulfid 396
Amontons, Guillaume 155
amorph 181, *665*
Ampère 28, 338, vord. Einband
Amphibol 435
amphiphil 566
amphiprotisch 280
amphoter 239, 280, 321, *665*
Amplifikation 581
Amplitude 73, 82, 135
Amylase 564
Amylopektin 563
Amylose 563
Analyse 45f.
– volumetrische 242ff., 355
Analytische Chemie 23
angeregter Zustand 75, *665*
– im Atomkern 593
Anhydrit 394
Anilin 533, 624
– K_B-Wert 297, 533, 633
Aniliniumhydrogensulfat 534
Anion 42, 105f., 109, 117, 339f., *665*
– Nomenklatur 112, 241
Anionenaustauscher 436
Anionenleiter 361
anionische Polymerisation 548
Anisol 537
anisotrop 428
annelierte Ringsysteme 497
Anode 42, 78, 339f., 343, *665*
Anodenschlamm 395, 455
anodische Oxidation 356
Anomere 561
Anorganische Chemie 22
Anorthit 435
Anregungsenergie 76
Antagonismus 627
Anthocyan, Anthocyanidin 570
Anthracen 503
Anthrachinon 391
Anthrachinon-Verfahren 391
Anthrahydrochinon 391, 519
Anthrazit 429
antibindendes Orbital 136ff., 140ff., 145, 487f., *665*
Anticodon 579, *665*
Antifluorit-Typ 190
Antimon 376, **403**ff., 423, 446, 449
– Kovalenzradius 100, 404
-halogenide 377, 411
-(III)-oxid 405, 407, 421, 423
-(V)-oxid 421
-pentachlorid 377f., 411f., 513
-pentafluorid 287, 411
-sulfid 318, 382, 407f., 446
-tribromid 411
-trichlorid 377, 411, 516
-trifluorid 411
-triiodid 411
-triphenyl 516
-wasserstoff 410
Antimonat 421
Antimonid 404, 408, 410
Antimonit 421
Antimonyl-Ion 404
Antiteilchen 594, *665*
Antozonit 372
Anziehungskraft
– im Atomkern 36, 590
– elektrostatische 75, 105f., 108, 118, 182, 189, 296
– intermolekulare 99f., 163ff., **169**ff., 174, 209f., 216f., 385, 553, *674*
Apatit 192, 407
Äpfelsäure 529
apikale Position 131
Aqua-Komplex 305, 318, 479, 482f.
äquatoriale Position 130f., 498
Äquivalent 244, 341
Äquivalentdosis 600, *665*
Äquivalentkonzentration 214, 245, *665*
Äquivalentleitfähigkeit 377
Äquivalentmasse 244, *665*
Äquivalentzahl 244f., *665*
Äquivalenzpunkt 242, 307f., 355, *665*
Arachidonsäure 565
Aramid 553
Arbeit 60, 325, 349
Arbeitgeber, Pflichten 623ff.
arbeitsmedizinische Beratung 625
Arbeitsplatz, Anforderungen 623f.
Arbeitsplatzgrenzwert (AGW) 623f., *665*
Aren 502ff., 507ff., *665*
Arginin 574
Argon 384ff., 389
– Hydrat 173
Aromastoff 529, 559
aromatisch 142
aromatische Kohlenwasserstoffe (Arene) 502ff., 507ff., *665*
Arrhenius, Svante 223, 237, 261, 280
Arrhenius-Base 238, 280, *665*
Arrhenius-Gleichung 261, *665*
Arrhenius-Neutralisation 238, 280, *665*
Arrhenius-Säure 237f., 280, *665*
Arsan 368, 410
Arsen 376, **403**ff., 423, 449
– Kovalenzradius 100, 404
– Toxizität 627
-halogenide 376, 411f.
-kies (Arsenopyrit) 407
-(III)-oxid 377, 404, 407, 421, 627
-(V)-oxid 421
-pentachlorid 411
-pentafluorid 376, 411
-säure 301, 421
– K_S-Wert 303, 633
-sulfid 225, 318, 408, 627
-tribromid 411
-trichlorid 411
-trifluorid 377, 411
-triiodid 411
-vergiftung, Behandlung 481
-wasserstoff 368, 411
Arsenat 421
Arsenid 404, 408, 410
Arsenige Säure 421
Arsenik 421
Arsenit 421, 627
Arsenolith 407
Arsenopyrit 407f., 449
Aryl-Rest 503, *665*
Arzneimittelgesetz 621
Asbest 185, 628
Ascorbinsäure 546, 568
Asparagin 574
Asparaginsäure 574
Asphalt 500
Aspirin 531, 627
Asservation bei Vergiftungen 629
Astat 370f., 604
Aston, Francis 38
Asymmetriezentrum 542
asymmetrisch substituiertes Atom 542ff., *665*
asymmetrische Synthese 546
ataktisches Polymeres 550, *665*
Atemluft 213, 392
Atemstillstand, erste Hilfe 629
Atmosphäre 152, 389, 393, 406, 415ff.
– Druckeinheit 152, vord. Einband
Atmosphärendruck 62f., **152**, 176, *665*
– und Siedepunkt 176, 217
Atmungskette 587
Atom 20, 32, 35ff., 75, *665*
– Größe 36, 99f.; s. auch Atom- und Ionenradien
Atombombe 606
Atomformfaktor 201, *665*
Atomgesetz 621
Atomgewicht 38
Atomkern 36, 75, 78, 590ff., *665*
– Radius 36, 40, 590
– Umwandlung 591f., 603ff.
Atomkoordinaten 183, 200f.
Atommasse 38f., 43f., *665*
– mittlere 39
– relative 38
Atommasseneinheit 35, **38**, 44, 572, vord. Einband
Atommodell 36, 75f.
Atomorbital 83ff., 133ff., 484ff.
– Besetzung nach dem Aufbauprinzip 91ff.
– Energieabfolge 91
– Überlappung von 116, 133, 135ff., 140ff.
Atomradius 100f.
– Alkalimetalle 456f.
– Elemente der 3. Hauptgruppe 100, 438
– Elemente der 4. Hauptgruppe 100, 425
– Elemente der 5. Hauptgruppe 100, 404
– Erdalkalimetalle 459
– Hauptgruppenelemente 100
– Lanthanoide 473
– Metalle 101, 444
– Nebengruppenelemente 468f.
Atomspektrum 74ff.
Atomsymbol 37
Atomtheorie 32ff.
ATP 420, 576, 587
ätzend, Gefahrensymbol 617
ätzende Stoffe, erste Hilfe 627, 629
aufbauende Reduktion 524
Aufbauprinzip 91ff., 135ff., *666*
Aufbewahrung von Gefahrstoffen 623
Aufenthaltsort eines Teilchens 81
Aufenthaltswahrscheinlichkeit 83ff.
Auflösungsprozess 209f.
Aufnahme von Energie 62f., 325
Aufspaltung von Energieniveaus 146ff., 487ff.
Aufspaltungsparameter Δ (Ligandenfeldparameter) 487ff.
Aurichalcit 182
Auripigment 407
Ausbeute 54, *666*
Ausbreitungsgeschwindigkeit von Strahlung 73
Ausflockung von Gelen 225
Ausgleich von Reaktionsgleichungen 50, 234ff.
Aussalzen 565
Ausschließungsprinzip 88, *666*
Ausschütteln 27
Automobilabgase 413, 416ff.
Autoxidation 504, *666*
auxochrome Gruppe 569, *666*
Avogadro, Amedeo 154
Avogadro-Gesetz 153, *666*

Avogadro-Konstante 43, 153, *666*, vord. Einband
axiale Position 130f., 498
azeotropes Gemisch 222, *666*
Azid 410, 437
Azin 538
Azogruppe 537
Azol 538
Azo-Verbindung 537, *666*

B

Bahn eines Elektrons 76
Balmer-Serie 75f.
Band, Energie- 143, 146ff., 427, 444
Bändertheorie 146ff., *666*
Bandlücke (gap) 143, 147
Bandsilicat 435
Bar 152, *666*, vord. Einband
Barium 366, 390, **459**ff.
– Ionenradius 111, 459
-amid 460
-azid 407
-bromid 460
-calciumquecksilbercuprat 148
-carbid 460
-carbonat 314, 330, 446, **460**f.
-chlorid 42, 191, 460, 627
-chromat 460
-fluorid 191, 460f.
-hydrid 367, 460
-hydroxid 460f.
-hypophosphit 421
-iodid 460
-kaliumeisenarsenid 148
-nitrid 408, 460
-oxalat 460
-oxid 191, 239, 330, 460f.
-perchlorat 461
-peroxid 389, 391, 460
-phosphid 408, 460
-salze, Löslichkeit 232
-silicid 432
-sulfat 315, 398, 446, 460
-sulfid 191, 460
-titanat 467
-yttriumcuprat 148
Barometer 152, *666*
Bartlett, Neil 385
basale Position 131
Base 238, 279ff., 295ff., 304ff., 514f., *666*
– Nomenklatur 240
– schwache 238, 295ff., 304ff.
Basenkonstante 295ff., *666*
– Tabelle 297, 533, 633
Basenstärke 295f., 304
basische Lösung 291, 295f.
basisches Oxid 239f., 280, *666*
Basiseinheiten 28, vord. Einband
Basisvektor 183, *666*
BAT-Wert 623
Baufehler in Kristallen 181, 192, 198, 309
Bauxit 321, 448, 462
Bayer-Verfahren 448, *666*
Becquerel 597, *666*, vord. Einband
Becquerel, Henri 35, 590, 597
begrenzender Reaktand 53, *666*
Benzen s. Benzol
Benzenium-Ion 508
Benzin 500
1,4-Benzochinon 519
Benzoesäure (Benzolcarbonsäure) 526
– K_S-Wert 297, 526, 633
Benzol **141**f., 177, 204, 218, 330, 440, **502**f., 508, 528, 624f.
Benzoldiazoniumchlorid 536
Benzoldiazonium-Ion 536
Benzol-1,2-dicarbonsäure (*o*-Phthalsäure) 526
Benzol-1,4-dicarbonsäure (Terephthalsäure) 551f.
Benzolsulfonsäure 508
Benzoyl-Schutzgruppe 583
Bergius-Verfahren 368
Bergkristall 434
Berliner Blau 492
Bernoulli, Daniel 158
Bernsteinsäure 526, 528
Bernsteinsäureanhydrid 528
Beryll 435, 446
Beryllium 147, **458**ff.
– Ionenradius 110, 458
-aluminiumsilicat 446
-bromid 460
-carbid 431, 460
-carbonat 461
-chlorid 459f.
-fluorid 460
-hydroxid 459ff.
-iodid 460
-nitrid 460
-oxid 460f.
-phosphid 408, 460
-sulfat 460
-sulfid 191, 460
Berzelius, Jöns Jakob 495
Beschäftigungsbeschränkungen 625
Beschleunigung 60
Besetzung von Orbitalen 88ff., 136ff., 140ff., 145, 488ff.
besonders besorgniserregende Stoffe 622
Beta-Eliminierung 515, 519
Betain 533, *686*
Betalain 570
Beta-Schicht 573, *670*
Beta-Schleife 573
Beta-Strahlen 35f., 594, 600, *666*
Beta-Zerfall 594, *666*
Betäubungsmittelgesetz 621
Betriebsanweisung 625, *666*
Beugungswinkel 198ff.
Bewegungsenergie 60
Bezugselektrode 345, 354, *666*
Bicarbonat 242
bicyclische Ringsysteme 497
bicyclische Verbindung 497, *666*
Bicyclo[4.4.0]decan (Decalin) 497, 499
Bicyclo[2.2.1]heptan (Norbornan) 497
Bienenwachs 564
Bildungsenthalpie **65**ff., 107, *666*
bimolekulare Reaktion 258
binäre Verbindung 125, *666*
bindendes Elektronenpaar 116f., 128f., *666*
bindendes Molekülorbital 136ff., 140ff., 145, 487ff., *666*
Bindung
– Ionen- 98, **105**ff.
– kovalente 98, **115**ff., 135
– metallische 98, **146**ff.
Bindungsenergie **68**ff., 119, *666*
– des Atomkerns 39, 605
– Chalkogene 388
– Halogene 371f.
– Halogenwasserstoffe 121, 372
– Kohlenstoffverbindungen 425f., 501, 502
– mittlere 68
– Siliciumverbindungen 426
– Tabelle 69, *636*
Bindungsisomerie 482f., *666*
Bindungslänge **99**f., 495f., 501, 502, *666*
– Bestimmung 197ff.
Bindungsordnung 116, 123, **136**, 138ff., *667*
Bindungspolarität 118f., 120f.
Bindungsstrich 42, 116f., 122, 136
Bindungswinkel 129ff., 134
– Bestimmung 197ff.
Biochemie 23, **558**ff.
biochemische Reparaturmechanismen 580, 600f.
Biogas 500, *667*
Biohydrometallurgie 449
Biolaugung 448f., *667*
biologische Effekte der Radioaktivität 599ff.
biologische Zellmembran 566
biologischer Arbeitstoleranzwert (BAT) 623
biologischer Grenzwert (BGW) 623, *667*
Biosynthese 560
Biozid 622
Bismut 179, 376, **403**ff., 423, 446, 449, 454
-glanz 407
-halogenide 376, 411
-(III)-hydroxid 421
-ocker 407
-(III)-oxid 404, 407, 421
-(V)-oxid 405, 421
-pentafluorid 376, 411
-perchlorat 404
-sulfid 318, 446
-tellurid 401, 423
-trichlorid 411
-trifluorid 404, 411
-triiodid 378, 411
-wasserstoff 410
Bismutan 410
Bismutid 404, 408, 410
Bismutyl-Ion 404, 421
Bisphenol-A-polycarbonat 553
Bisulfit 242, 397
Bittersalz 394
Bitumen 500
Blausäure 437
– K_S-Wert 297, 633
Blei 148, 424f., 429, 449, 454, **464**ff., 591, 601f.
-(II)-acetat 396
-akkumulator 359
-azid 410
-(II)-bromid 378, 465f.
-carbonat 449
-(II)-chlorid 377, 426f., 464ff.
-(IV)-chlorid 377, 464f.
-chromat 467
-(II)-fluorid 426, 464ff.
-(IV)-fluorid 464f.
-glanz (PbS) 184, 394, 446, 449, 465
-glätte (PbO) 465
-(II)-halogenide 377f., 465f.
-hydrid 466
-(II)-hydroxid 465
-molybdänsulfid 148
-nitrat 413
-(II)-oxid 449, 465f.
-(II,IV)-oxid 464f.
-(IV)-oxid 359, 374, 464f.
-(II)-salze, Löslichkeit 232
-sulfat 359, 398, 446, 464f.
-sulfid 317f., 396, 446, 449, 465f.
-tetraethyl 466
-titanatzirconat 467
-vergiftung, Behandlung 481
Bleichmittel 381f., 383, 392, 533
Blut 221
Boc (Schutzgruppe) 535
Böhmit 448
Bohr, Niels 75, 76
Bohr-Atommodell **75**f., 81, *667*
Bohr-Radius 84, vord. Einband
Boltzmann, Ludwig 158, 161
Boltzmann-Konstante 161, vord. Einband
Bombenkalorimeter 61
Boot-Konformation 498, *667*
Bor 149, **437**ff., 607
– Elektronenaffinität 104
– Kovalenzradius 100
-carbid 432
-hydride 440f.
-nitrid 408, 439
-oxid 439f.
-phosphid 408
-säure 239, 438, **440**
-tribromid 439
-trichlorid 438, 439
-trifluorid 129, 285, 439
-triiodid 439
-wasserstoffe 440f.
Boran 440, *667*
Borat 440
Borax 438
Borazin (Borazol) 440
Borid 439
Born, Max 106
Born-Haber-Kreisprozess 106ff., *667*
Bosch, Carl 408
Boten-Ribonucleinsäure (mRNA) 578, *677*
Botenstoff 566ff., *667*
Botulinus-Toxin 627
Boudouard-Gleichgewicht 433, 450, *667*
Boyle, Robert 21, 23, 32, 154

Boyle-Mariotte-Gesetz 154f., *667*
Brackett-Serie 77
Bragg, William Henry 199
Bragg, William Lawrence 199
Bragg-Gleichung 199, *667*
brandfördernd, Gefahrensymbol und Legaldefinition 618
Braunkohle 429
Brennstab 607f.
Brennstoff 368, 500f., 504
Brennstoffzelle 360, *667*
Brenztraubensäure 531
Briefumschlag-Konformation 498
Brillouin-Zone 146, *667*
Brom 331, **370**ff., 380, 558, 624
– Elektronenaffinität 104
– Kovalenz- und van der Waals-Radius 100
– Massenspektrum 38
– Reaktionen mit
–– Alkalimetallen 457
–– Alkanen 504
–– Alkenen 505f.
–– Arenen 508
–– Elementen der 3. Hauptgruppe 462
–– Elementen der 4. Hauptgruppe 465
–– Elementen der 5. Hauptgruppe 376, 411
–– Erdalkalimetallen 460
–– Lanthanoiden 474
–– Schwefel 376
–– Übergangsmetallen 376, 472
–– Wasser 376, 379f.
–– Wasserstoff 260, 329, 367, 375
-alkan 504ff., 513f.
-benzol 508
-chlorid 329, 376
-ethan 527
-fluorid 376
Bromid 377f., 380, 446
– Ionenradius 111, 371
– Löslichkeit 232
– nucleophile Substitutionsreaktion 259, 514
– in der spektrochemischen Serie 490
Bromierung 505f., 508
Bromkresolgrün 298
Brommethan 255, 259f., 514
2-Brom-2-methylpropan (*t*-Butylbromid) 259, 514
Brompentafluorid 131, 376f.
1-Brompropan 505
2-Brompropan 505
2-Brompropansäure 546
Bromsäure 379
Bromthymolblau 298, 307f.
Bromtrifluorid 132, 376f.
Bromwasserstoff 283, **375**
– Addition an Alkene 505f.
– Bildung 260, 329, 375
– Bindungsenergie 69, 121, 371
– Dipolmoment 121, 171
– Schmelz- und Siedepunkt 171
– thermodynamische Daten 329, 330, 331, 635
-säure 231, 239, 283, 375
Brønsted, Johannes 280
Brønsted-Base 280f., *667*
Brønsted-Säure 280f., *667*
Brucin 545
Bruttoreaktion 270
Bt-Toxin 581
Buchenholzstaub 624
Buckminsterfulleren 428
Bundesimmissionsschutzgesetz 621
Bürette 242
1,3-Butadien 141, 501, 506, 550
Butadiin 502
Butan 418, 496, 498
Butandisäure (Bernsteinsäure) 526
1,4-Butandiol 521
1-Butanol 518
t-Butanol 259, 514, 518
4-Butanolid 530
Butanon 522
Butansäure (Buttersäure) 526
1-Buten 501
2-Buten 501f.
Butenin 502
Butindisäure 507
Buttersäure 526
Butyl-Rest 496
Butylalkohol 518
t-Butylbromid (2-Brom-2-methylpropan) 259, 514
Butyllithium 517, 524
Butylmethylimidazoliumacetat 226
t-Butyloxycarbonyl-Rest (Boc) 535
Butyrolacton 530

C

Cadmium 446, 449, 453, 467ff., 607
-fluorid 191
-iodid 206
-komplexe 479
-pigmente, Verbot 625
-salze, Löslichkeit 232
-sulfid 191, 318, 446, 467
-tellurid 467
Cahn-Ingold-Prelog-Regeln 543, *667*
Calcinieren 21, 458
Calcit 184
Calcium 331, 366, 446, 451, **458**f., 558
– Häufigkeit 23
– Herstellung 340
– Ionenradius 111, 460
– thermodynamische Daten 331, 635
-acetat 305
-acetylid 431, 460, 502
-amid 460
-bromid 460
-carbid 206, 431, 460, 502
-carbonat 240, 397, 429, 446, 448, 455, 458, **461**
– Reaktion mit Kohlendioxid 434, 461
– thermodynamische Daten 330, 331, 635
– Zersetzung 240, 273, 275, 433, 448f., 461
-chlorid 374, 377, 458, 460
-chloridhypochlorit 381
-chromat 460
-dihydrogenphosphat 419
-fluorid 372, 375, 460
– Kristallstruktur 190f.
– Löslichkeitsprodukt 313, 460
-hydrid 366, 460
-hydrogencarbonat 434, 461
-hydroxid 240, 377, 448, 458, 460f.
– thermodynamische Daten 330, 331, 635
-iodat 373
-iodid 460
-magnesiumcarbonat 446
-nitrid 408, 460
-oxalat 460
-oxid 191, 239f., 273, 275, 448f., 455, **461**
– thermodynamische Daten 330, 331, 635
-phosphat 407, 419
-phosphid 408, 460
-salze von Fettsäuren 565
-salze, Löslichkeit 232
-silicat 407, 435, 449
-silicid 432
-sulfat 394, 397, 399, 419, 446, 460, 461
-sulfid 191, 460
Californium 605
Campher 218, 559
Candela 28, vord. Einband
Carbaldehyd 521
Carbamidsäure, -ester 534
Carbenium-Ion 505f., 514, 536f.
Carbid 431f., 451
Carbokation 505
Carbonat 232, 314, 429, 434, 446, 461
Carbonsäure 285, **525**f., 564f., *667*
Carbonsäureamid 525, 528, 534f., *667*
Carbonsäureanhydrid 525, 527f., 534
Carbonsäurechlorid 525, 528, 534
Carbonsäureester 525, 528f., 534
Carbonsäurenitril 527
Carbonylchlorid (Phosgen) 131, 272, 287, 433, **528**, 534
Carbonylfluorid 132
Carbonyl-Gruppe 521
Carbonylhydrat 522
Carbonylmetall 433
Carbonylsulfid 433
Carbonyl-Verbindungen 433, **521**ff., *667*
Carborund 432
Carboxy-Gruppe 285, 525ff., *667*
– aktivierte 536
Carboxylat-Ion 525, 566
Carboxylierung 531
Carnallit 373
Carnot, Sadi 326
β-Carotin 559, 569
Cäsium 390, **456**ff.
– Ionenradius 111, 456
– Isotop ^{137}Cs 610
-amid 457
-antimonid 457
-arsenid 457
-bromid 191, 457
-chlorid 457
– Gitterenergie 108
– Kristallstruktur 190ff.
-fluorid 117, 457
-fullerid 148
-hexachloridoplatinat 456
-hexanitrito-κ*N*-cobaltat 456
-hydrid 367, 457
-hydroxid 457
-hyperoxid 390, 457
-iodid 191, 457
-oxid 108
-perchlorat 456
-phosphid 457
-salze, Löslichkeit 232
-selenid 457
-sulfid 457
-tellurid 457
cDNA 582
Cellulose 226, 560, 563f.
Celsius, Grad 28, 60, 155, vord. Einband
Cementit 432
Cer 467, 472f.
-halogenide 474
-oxid 474
Chabasit 435
Chadwick, James 35, 592
Chalcedon 434
Chalkogene 79, **387**f., *667*; s. auch bei den einzelnen Elementen
Chalkopyrit ($CuFeS_2$) 394, 446, 449
Chaperon 580, *667*
Charles, Jacques 154
Chelat-Komplex 480f., 525, *667*
chemical vapor deposition (CVD) 195, 430
Chemie, Definition 19
Chemikalien-Gesetz (Deutschland) 621f.
Chemikalien-Verbotsverordnung 621f., 625f., *667*
Chemikalien-Verordnung (Österreich, Schweiz) 622
Chemikalien-Verordnungen (Deutschland) 621
chemische Analyse 45
chemische Eigenschaften 25
chemische Formel 41ff., 46f., *667*
chemische Reaktion 20, 32
chemische Reaktionsgleichung 50ff., *667*
chemische Transportreaktion 454f., *667*
chemische Verschiebung 202ff., *667*
chemischer Vorgang 25
chemisches Gleichgewicht 269ff., 290ff., 332ff., *667*
– und chemische Transportreaktion 454, *667*
– Druckabhängigkeit 275
– bei Fällungsreaktionen 314ff.
– bei Komplexbildungsreaktionen 318ff.
– bei Säure-Base-Reaktionen 280ff., 292ff.
– Temperaturabhängigkeit 270, 276f., 334f.
chemisches Symbol 23, *667*
Chemisorption 263, *667*
Chile-Salpeter 373, 374, 407
Chinolin 538

Chinon (Benzochinon) 519
chirale Hilfssubstanz 545f.
chiraler Katalysator 546
chiraler Pool 546, *667*
chirales Molekül 193, 484f., 542ff., *667*
chirales Zentrum 542
Chitin 563f.
Chlor **370**ff., 558, 624
– Bildung, Herstellung 52, 339f., 373
– Bindungsenergie 68f., 107, 371f., 636
– elektrolytische Abscheidung 340ff., 356, 373f.
– Elektronenaffinität 104, 107
– Häufigkeit 23
– Hydrat 173
– Isotope 37, 39
– als Katalysator 263, 418
– Kovalenz- und van der Waals-Radius 100
– Normalpotenzial 347, 371, 380, 632
– Ozonabbau 418
– Reaktionen mit
–– Alkalimetallen 457
–– Alkanen 504
–– Alkenen und Alkinen 505
–– Elementen der 3. Hauptgruppe 462
–– Elementen der 4. Hauptgruppe 465
–– Elementen der 5. Hauptgruppe 376, 411
–– Erdalkalimetallen 460
–– Kohlenmonoxid 272, 376, 433
–– Lanthanoiden 474
–– Schwefel 376, 395
–– Übergangsmetallen 376, 472
–– Wasser 376, 379f.
–– Wasserstoff 261, 367, 375
– thermodynamische Daten 331, 635
Chloralhydrat 522
Chloralkali-Elektrolyse 373f.
Chloralkan 504f., 513ff., 516
Chlorat 379f., 381, 389
– Löslichkeit 232
Chlorbenzol 509, 519
2-Chlorbutadien 550
Chlordioxid 381
Chloressigsäure 526
Chlorethen (Vinylchlorid) 505, 552
Chlorfluorid 376
Chlorfluorkohlenwasserstoff 418, 513f.
Chlorid 377f., 380, 446, 477f.
– Ionenradius 111, 371
– Löslichkeit 232
– Titration 243
Chlorido-Komplexe 477ff.
Chlorierungsmittel 397, 412
Chlorige Säure 239, 284, 379f., 381
– K_S-Wert 297, 633
Chlorit 379f., 381
Chlorkalk 381
Chlorknallgas 261, 375
Chlormethan (Methylchlorid) 201, 418, 504
Chlornitrobenzol 509
Chloroform (Trichlormethan) 177, 504, 513
Chlorophyll 433, 480, 570
Chloropren 550
Chloroschwefelsäure (Chlorsulfonsäure) 402
Chlorpentafluorid 376
2-Chlorphenol 519
Chlorsäure 231, 239, 284, 379f., 381
Chlortrifluorid 130, 376f.
Chlorwasserstoff **375**, 383, 624
– Bildung, Herstellung 261, 367, 375, 504, 508
– Bindungsenergie 69, 121, 372, 636
– Dipolmoment 119, 121, 171
– Reaktion mit
–– Alkenen und Alkinen 505
–– Alkoholen 513
– saure Eigenschaft 281f., 283, 375
– Siedepunkt 171f., 375
– thermodynamische Daten 330f., 635
cholesterische Phase 193f., *667*
Cholesterol (Cholesterin) 567
Cholin 566
Chrom 451, 453, 455, 467ff., 558
-(III)-bromid 378, 472
-eisenoxid (Chromeisenstein, Chromit) 451
-halogenide 472
-hexacarbonyl 433
-hydroxidsulfat 467
-(III)-Komplexe 481, 483
-nitrid 472
-oxide 451, 467, 468, 472, 521
-(III)-salze, Löslichkeit 232
-sulfid 472
Chromat 468
Chromatographie 27f., *667*
Chromit (Chromeisenstein) 451
Chromophore 569
Chromsäure 521
chronische Vergiftung 628
CIP-Regeln 543f., *667*
cis-trans-Isomere 412, 483f., 501, *668*
Citrat-Cyclus 586
Claisen-Kondensation 531f., *668*
Clathrat 173, *668*
Claudetit 421
Claus-Prozess 394, *668*
Clausius, Rudolf 22, 158, 326
Clausius-Clapeyron-Gleichung 334
CLP-Verordnung 616, 620, *668*
CMR-Stoffe 617, 623–624
Cobalt 449, 453, 467, 470f., 558
– Isotop ^{60}Co 610f.
-carbid 432
-halogenide 472
-Komplexe 479, 481ff., 491
-oxid 436, 467, 472
-salze, Löslichkeit 232
-sulfid 472
Cocain 568
codierender Strang (DNA) 578
Codon 578f., *668*
Coenzym 585f., *668*
Coenzym A 560, 585
Cofaktor 585, *668*
Coffein 568
Cokatalysator 549
Colemanit 184, 438
Collins-Reagens 522
Cooper-Paare 148
Corticosteron 567
Cortisol 567
Coulomb 338, vord. Einband
Coulomb-Energie 189
Coulombmeter 342, *668*
Crack-Prozess 366, **499**, 501, *668*
Cram, Donald 553
Crick, Francis 576
Cristobalit 434
Curie 597, vord. Einband
Curie, Marie 590
Curie, Pierre 590
Curium 605
CVD (chemical vapor deposition) 195, 430
Cyanat 124, 400, 437
Cyanhydrin 522f., 530
Cyanid 282, 405, 437, 628
– als Komplexligand 318, 437, 481, 490f.
– Reaktion mit Carbonylverbindungen 522
Cyanidlaugerei 448, 451, *668*
Cyanido-Komplexe 437, 448, 451, 479, 481, 490
Cyanin-Farbstoff 569f., *668*
Cyansäure 437
– K_S-Wert 297, 633
Cyanwasserstoff 131, **437**, 522f., 535
– K_S-Wert 297
cyclische Ether 520f., 538, 554
Cyclisierung 503
Cycloaddition 506, *668*
Cycloalkan 497ff., *668*
Cyclobutan 497
Cyclodextrin 554, 563
Cyclohexan 498, 505
Cyclohexanol 518
Cyclohexen 505f.
Cyclopentadien 517
Cyclopentadienid 491, 517
– Komplexe 491
Cyclopentan 497f.
Cyclopropan 156, 497
Cyclotron 604, *668*
Cysteamin 586
Cystein 573f.
Cytidin 576
Cytochrom c 586
Cytosin 576ff.

D

Dalton (Einheit) 572
Dalton, John 33
Dalton-Gesetz der Partialdrücke 159, *668*
Dalton-Theorie 32f.
Dampfdruck 175f., 178ff., 334, 612, *668*
– Lösungen 216ff., 221, 224
– Wasser 160, 178
Dampfdruckkurve 175, 178f., 218f.
Daniell, John F. 344
Daniell-Element 343f., *668*
Davisson, Clinton 81
Davy, Humphry 33
d-Block 91f.
De Broglie, Louis 80
De-Broglie-Beziehung 80f., *668*
Debye 118, vord. Einband
Decalin 497, 499
Decan 496
Decarboxylierung 500, 531f.
Defekt-Struktur 192
Deformation der Elektronenhülle 117
dehydrierende Cyclisierung 503, *668*
Dehydrierung 522
Dehydrobenzol 519
Dekantieren 26, *668*
delokalisierte Bindung 123, **140**ff., 146, *668*
– aromatische Ringe 141f.
– Benzenium-Ion 508
– Benzol 141f., 502f.
– Butadien 141
– Carbonat-Ion 123
– Carboxylat-Ion 525
– Cyclopentadienid-Ion 142, 491, 517
– Enolat 525
– Graphit 427f.
– Metalle 98, 146ff.
– Nitrit 140
– Ozon 123
– Phenolat 519
– Polyacetylen 143, 550
Demokrit 20
Denaturierung 575, 581
desaktivierende Substituenten 508f.
Desinfektionsmittel 371, 381, 383
Desoxyadenosin 576
Desoxycytidin 576
Desoxycytidinmonophosphat 576
Desoxyguanosin 576
Desoxyribonucleinsäure (DNA) 576ff., *668*
Desoxyribose 576
Desoxythymidin 576
Destillation 27, 221f., *668*
Detergentien 566
Deuterium 365, 609
-oxid 607
Deuteron 603
Dextro-Form 484
Diacetylen 502
Dialkyldisulfan 520
Dialkylzink 516
Diamagnetismus 90, 491, *668*
Diamant 43, 182, 324, **427**, 430
Diamin 533, 551
Diaminoethan (Ethylendiamin) 480, 491, 533
1,6-Diaminohexan (Hexamethylendiamin) 533, 551, 553
Diammindichloridoplatin(II) 467, 483
Diamminkupfer(1+) 482
Diamminsilber(1+) 478f.
Diammintetrachloridoplatin(IV) 478
Diammoniumhydrogenphosphat 420, 422
Diaphragma-Verfahren 373f.
Diaspor 448
Diastereomere 483f., 542, 544f., *668*

Diazin 538
Diazol 538
Diazomethan 536f.
Diazonium-Ion, -Salze 536f., *668*
Dibenzolchrom 491
Dibenzoylperoxid 547
Diboran 440f.
Dibortrioxid 439f.
1,4-Dibrom-2-buten 506
3,4-Dibrom-1-buten 506
Dibromethan 505
Dibromidoiodat(1-) 132
Dibromoxid 380
Di-*t*-butyldicarbonat 535
Dicarbonsäure 526f., 551
1,2-Dichlorcyclopropan 542
Dichlordifluormethan 382, 418, 514
1,4-Dichlor-2,5-dimethylcyclohexan 542
1,1-Dichlorethan 505
Dichlorheptoxid 382
Dichloridoaurat(1–) 132
Dichloridobis(diaminoethan)-cobalt(III) 485
Dichloridocuprat(1–) 132, 479
Dichloridodicyclopentadienyl-titan 491
Dichloridoiod(1+) 132f.
Dichlormethan 504, 513, 542
Dichloroxid 380
Dichromat 374, 468, 521, 526
Dichte, vord. Einband
– Alkalimetalle 456
– Atomkern 590
– Erdalkalimetalle 459
– Flüssigkeiten 174
– Gase 153, 163
– Metalle 444f.
dichteste Kugelpackung **187**ff., 408, 439, 444, *668*
Dicyan 437, 527
Dicyanidoargentat(1–) 437, 448, 451
Dicyanidoaurat(1–) 479
Dicyanidoquecksilber 479
Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) 535f.
Dicyclohexylharnstoff 536
Dicyclopentadienyleisen 491
Dicyclopentadienyltitandichlorid 492
Diederwinkel 497
Diels, Otto 507
Diels-Alder-Reaktion 506f.
Dien 501, 506, 550
Dienophil 506
Dieselöl 500
Diethanolamin 365
Diethoxypropan 205
N,N-Diethylacetamid 534
Diethylamin 533f.
Diethylammonium-Ion 533
Diethylether 175, 177, 204, 516, **520**
Diffusion 161, 174
Difluordiazen 412
Dihydrogenphosphat 419
9,10-Dihydroxyanthracen (Anthrahydrochinon) 519
1,2-Dihydroxybenzol (Brenzcatechin) 519
1,4-Dihydroxybenzol (Hydrochinon) 519
3,4-Dihydroxyphenylalanin (DOPA) 546
Diisocyanat 551
Diketon 525
Dikieselsäure 434
1,2,-Dimercapto-1-propansulfonsäure 481
Dimethoxytrityl 583
Dimethylamin 533
– K_B-Wert 297, 533, 633
4-Dimethylamino-azobenzol 537
N,N-Dimethylanilin 533
Dimethylbenzol 503f.
2,3-Dimethylbutadien 550
1,3-Dimethylcyclohexan 499
1,2-Dimethylcyclopropan 499
Dimethylether 418, 520
Dimethylnaphthalin 503
Dimethylpropan 496
Dinitril 527
Diol 517ff., 527, 551
d^{10}-Ion 109
1,4-Dioxan 521, 538
Dioxygen-Ion 139, 385
Dipeptid 535, 572
Diphosphat 420, 576
Diphosphorsäure 420
Diphosphortetrahalogenide 412
Dipol 118, 170f.
Dipol-Dipol-Kräfte 170ff., 182, *668*
Dipolmoment 118, 170f., *668*, vord. Einband
Direkt-Reduktionsverfahren 451
dirigierende Wirkung von Substituenten 508f.
Disaccharid 562
Dischwefeldibromid 395
Dischwefeldichlorid 395
Dischwefelsäure 398, 399f.
Diselendichlorid 395
Disilicat 435
disperse Phase 224
disperses System 224, *668*
Dispersionskräfte (London-Kräfte) **171**f., 182ff., 209, 385, 555, *677*
Dispersionsmittel 224
Disposition für Vergiftungen 626
Disproportionierung 237, 349, *668*
– Chlor-Verbindungen 379ff.
Dissoziation 223, 319
– Säuren 238f., 280ff., 292ff., 301ff.
Dissoziationsenergie 68f., 107, *669*
Dissoziationsgrad 293, *669*
Dissoziationskonstante 293, 319, *682*
– Tabelle 297, 303, 526, 633f.
Distickstoffdifluorid 412
Distickstoffoxid 410, **412**, 417
– Bindungsverhältnisse 124, 132, 412
– Zerfall 250, 254, 263, 412
Distickstoffpentoxid 414
– Zerfall 250, 252, 414
Distickstofftetroxid 271, 287, 333, 413
Distickstofftrioxid 413
Disulfan 396, 520
Disulfan-Gruppe 520, 573, 575
Disulfat 400
Disulfid 396, 520
Diterpen 559f.
DNA 576ff., *668*
– Reparatur 580
DNA-Polymerase 578, 582
Döbereiner, Johann W. 77
Dodecan 496
Dodecansäure (Laurinsäure) 565
Dolomit 429
Domäne (in Proteinen) 575
DOPA 546
Doppelbindung 69, 116, 131, **138**f., 500, *676*
Doppelhelix 577f., *669*
Doppelsalz 463
d-Orbital 86f., 91ff., 134, 468, **485**ff.
Dosis 600, 626f., *669*
Dosisleistung 600, *669*
Dotierung 149, 192, 473, *669*
Downs-Zelle 452, *669*
Drehachse 185, *669*
Drehbarkeit um eine Bindung 139, **497**ff., 501, 573
Drehspiegelung 186
Drehung (Symmetrie-) 185
Drei-Fünf-Verbindung 408, 439
Dreierstoß 259
Dreifachbindung 69, **116**, **138**f., 502, *676*
dreistufige Reaktion 260
dreiwertiger Alkohol 517
Dreizentrenbindung 439, 441, 463
dritter Hauptsatz der Thermodynamik 330, *672*
Druck 62f., **152**ff., *669*, vord. Einband
– und chemisches Gleichgewicht 275
– auf Flüssigkeiten 174
– von Gasen 152ff., 159
– kritischer 165, 175
– und Löslichkeit 212f.
– Messung 152
– osmotischer 220f.
– und Phasenumwandlung 179
– und Reaktionsenthalpie 62f., 325f.
– und Schmelzpunkt 179
– und Siedepunkt 176, 179
Druckwasserreaktor 607
$d^{10}s^2$-Ion 109, *669*
Dublett (NMR) 204
Dubnium 605
Duftstoff 559, 566
Düngemittel 407, 419, 422, 458, *669*
Dünnschichtchromatographie 27
Dysprosium 473f.

E

Ebene in einem Kristall 198
ebener Winkel 28, vord. Einband
Ebullioskopie 219
Edelgase 79, 91, 96, 189, **384**ff., 389, *669*
Edelgaskonfiguration **93**, 102, 106, 109, 116, *669*
Edelmetall 348, 446, 471, *669*
Edman-Abbau 575, *669*
EDTA 480
Edukt 50, *681*
e.e.-Wert 546, *669*ff.
effektive Atomgröße 100, *669*
effektive Kernladung 100
effektive Kollision 256, *669*
Effektpigment 195
Effusion 162, *669*
Eigendissoziation von Wasser 291
einatomiges Ion 42, 105, 112, *669*
Einfachbindung 69, 115, 136, *676*
Einheiten, Maß- 28, vord. Einband
Einkristall 197
Einlagerungscarbid 432
Einlagerungshydrid 367, *669*
Einlagerungsnitrid 408
Einlagerungsverbindung 367, 428, 439, *669*
einmolekulare Reaktion 258
einprotonige Säure 239, *669*
– K_S-Werte 297, 633
einsames (freies) Elektronenpaar **116**, 128ff., 170ff., 285f., 477, 509, *669*
Einschlussverbindung (Clathrat) 173, *669*
Einstein, Albert 22, 74f., 80
Einstein-Beziehung 22, 39, 592
einstufige Reaktion 255, 258
Einstufung von Gefahrstoffen 616, 622
einzähniger Ligand 480
Eis **173**, 182, 327
– Dampfdruck 179
– Schmelzpunkt 177f., 327
Eisen 467ff., 558
– Häufigkeit 23
– Herstellung 450f.
– Ionenradius 111, 470
– Isotop ^{56}Fe 611
– Komplexe 480, 491
– Korrosion 356f.
– Kovalenzradius 111
– Normalpotenziale 347ff., 471, 632
– Raffination 455
– Reaktion mit
–– Sauerstoff 390, 472
–– Säuren 348, 366
–– Wasserdampf 51, 273, 275, 366, 472
-(III)-bromid 472f., 507
-carbid 432
-carbonat 446
-(II)-chlorid 377
-(III)-chlorid 377f., 472
-disulfid 446, 449
-erz 446
-(II)-fluorid 191
-halogenide 472
-(II)-hydroxid 356
-hydroxidoxid 467
-niobat 446
-oxid
– FeO 192
–– Bildung 390, 450
–– Reduktion 450
– Fe_2O_3 43, 45, 446
–– Bildung 390, 472
–– Reduktion 157, 450
–– thermodynamische Daten 330f., 635
–– Verwendung 467
– Fe_3O_4 446

–– Bildung 51, 273, 275, 390, 450, 472
–– Reduktion 450
–– Verwendung 467
-pentacarbonyl 433
-salze, Löslichkeit 232
-silicid 432
-sulfid 394, 472
-titanat (Ilmenit) 446
-wolframat 446
Eiweißstoffe (Proteine) 406, **572**ff., *681*
ekliptische Konformation 498
elektrische Energie 338, 344, 350
elektrische Kapazität vord. Einband
elektrische Ladung 34f., 338, 341, vord. Einband
elektrische Leitfähigkeit 147ff., 338, *669*
– Elektrolyte 223, 339f.
– Elemente der 4. Hauptgruppe 425
– Feststoffe 182f.
– Graphit 428
– Halbleiter 148f.
– Metalle 80, 147f., 338, 445
– Polyacetylen 143, 550
elektrische Maßeinheiten 338, vord. Einband
elektrische Potenzialdifferenz 338
elektrische Spannung 338, 346ff.
elektrische Stromstärke 338
elektrischer Strom 338f., 346
elektrischer Widerstand 338, 445
elektrisches Feld 118
elektrisches Potenzial 338, 344
Elektrizitätsmenge 338, 341
Elektrochemie 338f.
elektrochemische Oxidation 357f.
elektrochemische Spannungsreihe 346
Elektrode 339f., *669*
Elektrodenpotenzial 345ff., 351, 355f.
Elektrodenprozesse 339ff.
Elektrolyse 338, **340**ff., 355f., *669*
– zur Aluminium-Gewinnung 452
– von Fluorwasserstoff 372
– von Kupfersulfat-Lösung 340, 455
– zur Metallgewinnung 452
– von Natriumchlorid-Lösung 340, 366, **373**f., 381f.
– von Natriumchlorid-Schmelze 339, 374, 452f.
– von Natriumsulfat-Lösung 340
– zur Raffination von Metallen 340, 455
– von Schwefelsäure 400f.
– von Wasser 366, 389
Elektrolyt 223f., 339ff., *669*
– schwacher 223, 230, 292ff.
elektrolytische Leitung 339ff., *669*
elektrolytische Raffination 340, 455
elektromagnetische Strahlung 73, *669*
elektromotorische Kraft (EMK) **344**f., 346f., 349, 351ff., *669*
Elektron **33**ff., 81, **82**ff., *669*
– Ruhemasse vord. Einband
– solvatisiertes 457
– ungepaartes 87, 90
Elektronegativität **119**ff., 233f., *669*
– Chalcogene 120, 388
– Elemente der 4. Hauptgruppe 120, 425
– Elemente der 5. Hauptgruppe 120, 404
– Halogene 120, 371f.
– Tabelle 120, Ausklapptafel am Buchende
– und Säurestärke 283f.
Elektronenaffinität **103**f., 107, 109, *669*
– Tabelle 104
Elektronenbahn 75f.
Elektronenbeugung 81, 198
Elektronendichte 83ff.
Elektronen-Einfang 594, *670*
Elektronen-Emission 594f.
Elektronengas 98, 146, 183, 338
Elektronenkonfiguration 88ff., 102f., 105, *670*
– Elemente 89ff.
–– Tabelle 89, 90, 94
– Ionen 105, 109f.
– in Komplexen 484ff.
– Kurzschreibweise 92
– Lanthanoide 473
– Nebengruppenelemente 468, 485
Elektronenloch 149, 357
Elektronenlücke 285
Elektronenmikroskopie 198
Elektronenoktett 116f., 128
Elektronenpaar 88, 98, **116**f., 128ff., 285, 477
Elektronenpaar-Abstoßungs-Theorie **128**, 376, 386, *685*
Elektronenpaar-Akzeptor 285f.
Elektronenpaar-Donator 285f.
elektronenreiche Mehrzentrenbindung 144
Elektronensprung 75f., 78
Elektronenstruktur der Elemente 91ff.
Elektronenvolt 101, 592, vord. Einband
elektrophil 286
elektrophile Addition 505f., *670*
elektrophile Gruppe 507
elektrophile Halogenierung 508
elektrophile Nitrierung 508
elektrophile Substitution 507ff., *670*
elektrophile Sulfonierung 508
elektrophile Verdrängungsreaktion 286, *670*
Elektrophorese 28, *670*
Elektrostahl-Verfahren 455f., *670*
Elektrostatische Anziehung 75, 105, 108, 118, 182f., 189, 296
Elektrostatische Stofftrennung 26, 448
Element 23f., 32, *670*
– Einteilung 79, 96
– Elektronenkonfiguration 88ff.
–– Tabelle 94
– Häufigkeit 23
– Periodensystem 77, 91f., Ausklapptafel hinterer Einband
– Symbol 23
–– Tabelle hinterer Einband
Elementarladung 34f., *670*, vord. Einband
Elementarzelle 183, 189ff., 198ff., *670*
Elementumwandlung 603ff.
Eliminierungs-Additions-Mechanismus 514, 519
Eliminierungsreaktion 502, 515, *670*
Elixier 21
Elongation 581
Eloxal-Verfahren 357
empirisch 20
empirische Formel 43, 46, *670*
Emulsion 25f., *670*
Enantiomere 483f., 542ff., *670*
Enantiomerentrennung 545f.
Enantiomerenüberschuss 546, *670*
enantioselektive Synthese 546, *670*
enantiotop 544
endotherme Reaktion **63**ff., 258, 276, 329, *670*
endothermer Lösungsvorgang 212
Endpunkt einer Titration 242
Endverknüpfung (DNA) 580
Energie 22, 39, **60**ff., **324**ff., *670*, vorderer Einband
– bei biochemischen Reaktionen 586f.
– bei chemischen Reaktionen 62ff., 257f., 324ff.
– bei elektrochemischen Reaktionen 343f., 349
– elektromagnetische Strahlung 74
– Elektron im Atom 75f.
– innere 62, **324**f., *673*
– bei Kernreaktionen 592, 608f.
– Maßeinheiten 60, vord. Einband
– Orbital- 91, 136ff., 140ff., 488f.
Energieband 143, 146f., 427
Energiedosis 600
Energiegap 147
Energieniveau 75f., 146ff.
– im Atomkern 593
Energieniveaudiagramm 136, 138f., 140f., 146ff., 487
Energieterm 75
Energieumsatz 60ff., 324f.
Energieumwandlung 60, 323
Energieverteilung von bewegten Molekülen 162, 256
Energiezustand 75
Enol 525
Enolat 525
Enstatit 435
Entartung 86, 89, 485f.
Enthalpie 63, 325, *670*
Entionisieren von Wasser 436
Entkopplung (NMR) 205
Entropie 326ff., *670*
Entschwefelung 394, 397, 416, 500
Entsorgung von Abfällen 626
entzündbar, Gefahrenpiktogramm und Legaldefinition 618
entzündend, Gefahrenpiktogramm 618
Enzym 265, 546, **584**ff., *670*
e-Orbitale 487
e_g-Orbitale 485f., *670*
Epinephrin 567
Epoxid 520
Epoxidierung 520
equatoriale Position 130f., 498
erbgutverändernde Stoffe 617
Erbium 467f., 473
Erdalkalimetalle 79, 366, **458**ff., *670*; siehe auch bei den einzelnen Elementen
– Carbide 460
– Carbonate 460f.
– Gewinnung 452
– Halogenide 377, 460
– Hydride 367, 460
– Hydroxide 232, 460f.
– Nitride 408, 460
– Oxide 239f., 460f.
– Phosphide 408, 460
– Sulfide 395, 460
– Sulfate 460
Erde, Elementhäufigkeit 23
Erdgas 364, 384, 394, 429
Erdmetalle 79
Erdöl 364, 394, 429, **499**f., 501, 503
Erhaltung der Energie 60, 324, *672*
Erhaltung der Masse 22, 33, 50, *672*
Erlenmeyer-Regel 517
Erste Hilfe 629
Erster Hauptsatz der Thermodynamik 60, 324f., *672*
Erz 446ff., *670*
Erzanreicherung 447ff., *670*
Erzeugnis 616
Essigsäure (Ethansäure) 55, 204, 231, 239, 285, 287, 500, **526**f.
– aktivierte 560
– Dissoziation 238, 280ff., 292ff.
– K_S-Wert 293, 297, 526, 633
– Titration 242, 307f.
-Acetat-Puffer 299f.
-amid (Acetamid) 534
-anhydrid 528, 534
-ethylester 529, 534
Ester 529f., 564ff., *670*
Estradiol (Östradiol) 567
Ethan 52, 66, 139, 204, 330, 331, **495**ff.
Ethanal (Acetaldehyd) 204, 250, 418, 521, 526, 624
Ethandiol (Glykol) 517f., 521, 551
Ethandisäure (Oxalsäure) 301, 526
Ethanol 204, 285, **518**, 526, 564, 622, 624, 627
– Dampfdruck 175
– molale Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung 218
– molare Schmelzenthalpie und Schmelzpunkt 177
– molare Verdampfungsenthalpie 177
– Siedepunkt 177, 218
Ethanolamin 395
Ethanolat 518, 520
Ethansäure s. Essigsäure
Ethanthiol 520
Ethen s. Ethylen
Ethenyl-Rest 501
Ether 520f., *670*
etherisches Öl 559
Ethidiumbromid 582
Ethin (Acetylen) 204, 392, **502**

– Additionsreaktionen 505
– Bindungsverhältnisse 117, 139, 502
– Polymerisation 550
– Synthese 431, 502
– thermodynamische Daten 66, 330f., 635
Ethindiid (Acetylid) 502
Ethoxid (Ethanolat) 518
Ethoxyethylhydroperoxid 520
Ethylacetat 529, 534
Ethylalkohol s. Ethanol
Ethylamin 533, 624
Ethylammonium-Ion 533
Ethylbenzol 503
Ethylcyanid (Propannitril) 527
Ethyldiazonium-Ion 536
3-Ethyl-2,2-dimethylpentan 497
Ethylen (Ethen) 204, **500**f., 567
– Additionsreaktionen 505
– Bindungsverhältnisse 117, 139, 501
– Metall-Komplexe 492
– Polymerisation 547ff., 552
– thermodynamische Daten 66, 330f., 635
Ethylencarbonat 359f.
Ethylendiamin (Diaminoethan) 480, 533
Ethylendiamin-tetraacetat (EDTA) 480
Ethylenglykol (Glykol) 517ff., 521, 551, 553
Ethylenoxid (Oxiran) 518, 520, 538, 548, 552
Ethylmagnesiumbromid 516
Ethylmethylketon 521
Ethylpropylether 520
Ethyl-Rest 496
Etikett, Vorschrift über 616
Europäische Chemikalienagentur 622
Europäische Union, Richtlinien und Verordnungen 616, 621
Europium 467, 473
Exciplex(Excimer)-Laser 386
Excisionsendonuclease 580
Exon 578
exotherme Reaktion **63**ff., 258, *670*
– und chemisches Gleichgewicht 276, 329, 334
exothermer Lösungsvorgang 212
Explosion 261
explosionsgefährlich 261
explosiv, Gefahrenpiktogramm und Legaldefinition 618
Exposition bei Vergiftungen 626
Extraktion 26f., *670*
extrem entzündbar, Gefahrenpiktogramm und Legaldefinition 618

F

Fallbeschleunigung vord. Einband
Fällungsreaktion 230, 314ff., *670*
Fällungstitration 243, 316
Faltblattstruktur 573, *670*
Faraday, Michael 33, 341f.
Faraday-Gesetz 341, *670*
Faraday-Konstante 341, vord. Einband
Farbe von Komplexen 490
Färben von Glas 240, 436, 467
Farbstoff 537, **569**f.
Farnesol 559
Faujasit 436
f-Block 91
Feldspat 435
Ferrocen 491
Ferrochrom 451
Ferrolegierung 451
Festdosismethode 627
feste Lösung 208
Festelekrolyt-Brennstoffzelle 361
Festphase (Gentechnik) 582
Feststoff 25, 170, **181**ff.
– Aktivität 332, 351
– amorpher 181
– Dampfdruck 178
– Fehlstellen in 192, 308
– Löslichkeit 208f., 212, 231, 312f.
– im Massenwirkungsgesetz 273, 312, 332
– Standardzustand 332
Fett 564ff., *670*
Fetthärtung 565
Fettsäure 564ff., *670*
Fettsäureester 564
Feuerstein 467
Filtermaterialien 26f.
Filtrieren 26, *670*
Filtriernutsche 26
Filtriertrichter 26
Fischer, Emil 543, 562
Fischer-Projektionsformel **543**ff., 561f.
Fixiersalz 400
Flachbildschirm 193
flächenzentriert 187f., *670*
Flammpunkt 618
Flammschutzmittel 420
Fliehkraftabscheider 26
Flotation 448, *670*
fluid 175, 180
fluktuierende Dipole 171
Fluor 116, 331, **370**ff., 386
– Elektronenaffinität 104
– Isotop ^{18}F 612
– Kovalenz- und van der Waals-Radius 100, 371
– MO-Diagramm 138
– Reaktion mit
–– Stickstoffmonoxid 259
–– Wasserstoff 367, 375
Fluoralkan 418, 513
Fluorapatit 373
Fluorchlorkohlenwasserstoff 418, 514
^{18}Fluordesoxyglucose 612
Fluorid 372, 375ff., 446, 490
– Ionenradius 111, 371
– Löslichkeit 232
fluorierte Kohlenwasserstoffe 382, 417, 514
Fluorierungsmittel 412
Fluorit 182, 373
Fluorit-Typ 190f., 367
Fluormethan 203
Fluoroschwefelsäure, Fluorsulfonsäure 287
Fluorwasserstoff 231, 372, **375**ff., 513, 628
– Assoziation 172f., 375
– Bindungsenergie 69, 121, 372
– Dipolmoment 121
– Säurestärke 231, 283, 297, 375
– thermodynamische Daten 330f., 635
Flüssigkeit **173**ff.
– ionische 226
Flüssigkeitschromatographie 27
Flüssigkristall 193f., *671*
Flusssäure 231, 240, 375
– K_S-Wert 297, 633
Flussspat (Fluorit) 182, 372f.
Flussspat-Typ 190f., 367
FMO-Theorie 507, *671*
f-Orbital 84, 90, 468, 472
Formaldehyd 131, 203, 418, 522f., 548, 627
Formalladung **121**f., 124, 144, 284, *671*
Formamid 534
Formel 41ff., 105, *667*
Formelmasse 44
Formiat 527
Formylessigsäureester 521
Formyl-Gruppe 521, 528
Formylpyridin 521
fortpflanzungsgefährdende Stoffe 617, 623
fraktionierte Destillation 221f., *668*
Francium 455, 604
Frasch-Verfahren 394, *671*
freie Enthalpie 328, 332ff., *671*
freie Reaktionsenergie 328
freie Reaktionsenthalpie **328**ff., 332ff., 344f., 349f., 351, *671*
freie Standard-Bildungsenthalpie 330, *671*
– Tabelle 330
freie Weglänge 162, 174, *678*
freies (einsames, nichtbindendes) Elektronenpaar **116**, 128f., 172ff., 285ff., 477, 509, *669*
freiwillig ablaufender Prozess 326f., 328f., 333, 345
Fremdatome in Kristallen 192, 309
Frenkel-Defekt 192, *671*
Frequenz 73
Friedel-Crafts-Reaktion 508, 528
Frigen 382
Frisch, Otto Richard 606
Frost, A. A. 142
Frost-Musulin-Diagramm 142
Frostschutzmittel 519
fruchtbarkeitsgefährdende Stoffe 624
fruchtschädigende Stoffe 624
Fructofuranose 562
Fructopyranose 562
Fructose (Fruchtzucker) 518, **561**ff.
Fukui, Kenichi 507
Fulleren 428, *671*
funktionelle Gruppe 504, 513, *671*
funktionelle Gruppenisomerie 520
Furan 538
Furanose 562, *671*

G

Gadolinium 473f.
Galactopyranose 562
Galactose 561
Galenit 184
Gallium 179, 437f., 453, **462**ff.
– Kovalenzradius 100
-arsenid 408, 423
-halogenide 462, 464
-hydrid 463
-hydroxid 463
-nitrid 462, 464
-oxide 462, 464
-phosphid 408
-sulfid 462
Galvani, Luigi 342f.
Galvanische Zelle 338, **343**f., 358ff., *671*
Gamma-Radiographie 610
Gamma-Strahlen 36, 73f., 593, 600, *671*
Gangart 446f., *671*
Ganzkörper-Dosisleistung 600
Gärung 500, 518, 564, *664*
Gas 25, **151**ff.
– Aktivität 332, 344, 351
– Bildung bei Metathese-Reaktionen 230
– im chemischen Gleichgewicht 273ff., 332f.
– Gefahrenpiktogramm 618
– Löslichkeit 212f.
– Normdruck 152
– Standardzustand 65, 332, 344
– Verflüssigung 165
– Volumenarbeit 62, 325f.
Gaschromatographie 27
Gasgemisch 151, 159, 327
– explosives 261
Gasgesetz, ideales **154**f., 159, *673*
– reale Gase 163f.
Gashydrat 173, *671*
Gaskonstante 154, *673*, vord. Einband
Gaslaser 386
Gastheorie, kinetische 158ff., *673*
Gasvolumen 153ff.
Gaszyklon 26
Gauche-Konformation 498
Gauß vorderer Einband
Gay-Lussac, Joseph 153
Gay-Lussac-Gesetze 155, *671*
Gefahrenhinweise 616, 619
Gefahrenkategorie 616ff.
Gefahrenklasse 616
Gefahrenpiktogramm 616ff., *671*
Gefahrensymbol 617f.
Gefahrentafel 620
Gefahrgutbeförderungsgesetz (Österreich) 625
Gefahrgutverordnung Straße, Eisenbahn und Binnenschifffahrt (Deutschland) 621, 625
gefährliches Gemisch 616
Gefährlichkeitsmerkmal 622
Gefahrstoff 616ff., *671*
– Aufbewahrung 623
– Einstufung 616, 622
– Einteilung 617f.

– Herstellungs- und Verwendungsverbote 625
– Kennzeichnung 616ff.
– Transport 625
– Umgang mit 620, 623f.
Gefahrstoffverordnung 621, **622**ff., *671*
Gefrierpunkt 177ff., 327, *671*
– von Lösungen 217
Gefrierpunktserniedrigung **218**ff., 223f., *671*
Gefriertrocknung 178, *671*
Geiger, Hans 595
Geiger-Müller-Zähler 595, *671*
Gel 225, *671*
Gel-Elektrophorese 28
gelöster Stoff 208ff.
Gemenge 25
geminal 522, *671*
Gemisch 24ff., 616, *671*
Genauigkeit 29f., *671*
Generatorgas 409
genetische Information 577f.
genetische Schäden 599f.
genetischer Code 579, *671*
genetischer Fingerabdruck 581f.
Genmanipulation 580f.
Gentechnik 580ff., *671*
Gentechnikgesetz 621
geologische Altersbestimmung 602f., *671*
geometrische Isomere 483
Geraniol 559
Gerätesicherheitsgesetz 621
Gerlach, Walther 87
Germanit 465
Germanium 149, 424, **464**ff.
– Gewinnung 451, 455
– Kovalenzradius 100
– Struktur 429
-dihalogenide 466
-dioxid 451, 465
-disulfid 465
-hydride 466
-tetrahalogenide 465f.
Germer, Lester 81f.
Gerüstsilicat 435f.
Gerüststruktur 182f., *671*, s. auch Raumnetzstruktur
gesättigte Kohlenwasserstoffe 495ff., *671*
gesättigte Lösung 208, 212, 314
Geschwindigkeit 60, 80ff.
– von Molekülen in Gasen 158f., 161ff.
– einer Reaktion 249ff., 261f., 509, 515, *681*
geschwindigkeitsbestimmender Schritt 259f., *671*
Geschwindigkeitsgesetz 250ff., 258ff., *672*
Geschwindigkeitskonstante 250ff., 261f., *672*
Geschwindigkeitsverteilung 162f., 256
Gesetz
– der Erhaltung der Energie 60, 324f., *672*
– der Erhaltung der Masse 22, 33, 50, *672*
– der konstanten Proportionen 24, 33, *672*
– der konstanten Wärmesummen 64, *682*
– der multiplen Proportionen 33
– staatliches 620f.
gestaffelte Konformation 498
gesundheitsschädlich, Gefahrensymbol und Legaldefinition 617
gewässergefährdend, Gefahrenpiktogramm und Legaldefinition 618
Gewicht 23
gewinkeltes Molekül 129f., 132
GHS 616ff.
Gibbs, J. Willard 329
Gibbssche freie Energie 328
Gichtgas 450
Giftempfindlichkeit 626
giftig, Gefahrensymbol und Legaldefinition 617
Giftinformationsverordnung 621
Giftnotruf 628
Giftstoffe 626f.
Giftverordnung (Österreich) 622
Gillespie, Ronald J. 128
Gillespie-Nyholm-Theorie 128ff.
Gips 184, 394, 397, **461**
Gitterenergie **106**ff., 211, 460f., *672*
Gitterkonstante, Gitterparameter 183, *672*
Glas 181f., 240, 375, **436**
Glaselektrode 354
Gleichgewicht 175, 208
– chemisches 269ff., 290ff., *667*
–– bei chemischen Transportreaktionen 454
–– Druckabhängigkeit 275
–– bei Fällungsreaktionen 314ff.
–– bei Komplexbildungsreaktionen 318ff.
–– bei Säure-Base-Reaktionen 280ff., 292ff.
–– Temperaturabhängigkeit 269, 276, 334
–– und thermodynamische Funktionen 328, 332f.
– radioaktives 601
Gleichgewichtskonstante 270ff., 273ff., *672*
– und elektromotorische Kraft 350
– bei Fällungsreaktionen 314ff., 317f.
– bei Komplexbildungsreaktionen 319f.
– bei Säure-Base-Reaktionen 292, 294, 300ff.
– Temperaturabhängigkeit 276, 334
– und thermodynamische Funktionen 332ff.
–– Tabelle 333
gleichionige Zusätze 315, *672*
Gleitspiegelebene 185
Glimmer 183, 435
global harmonisiertes System (GHS) 616ff., *672*
Glucopyranose 562
Glucose (Traubenzucker) 518, **561**ff., 587
– Verbrennungswärme 61
glucosidische Verknüpfung 563
Gluon 591
Glutamin 574
Glutaminsäure 574
Glutarsäure 526
Glycerin 517ff., 564f.
Glycerinaldehyd 543, 561
Glycerinester 564f.
Glycin 572, 574
Glycolyse 586, *672*
Glykogen 563
Glykol 517f., 521, 551
Glykolsäure 529
Gold 184, 348, 414, 445f., 467ff.
– Gewinnung 448, 454f.
– Katalysator 263f.
-(III)-fluorid 385
-Komplexe 479f.
Goldschmidt-Verfahren 451, *685*
Goldwaschen 447
Grad vord. Einband
Graham, Thomas 162
Graham-Effusionsgesetz 162, *672*
Granat 435
Granit 24
Graphen-Schicht 427
Graphit 183, 331, **427**f., 429
– Verbrennung 64
-Einlagerungsverbindung 359, 428
Grauspießglanz 407
Gray 600, *672*, vord. Einband
grenzflächenaktiv 225, 566
Grenzflächendarstellung 84
Grenzformel **123**ff., 140f., 502
Grenz-Molekülorbital-Theorie 507, *672*
Grenzorbital 141, 506, *672*
Grenzwerte für Gefahrstoffe 617f., 627
griechische Multiplikativzahlen 482
griechische Theorie 20, 32
griechische Zahlwörter 125, 482
Grignard, Victor 516
Grignard-Verbindung 516, 524, 527, *672*
GroEL 580
Grundzustand 75, 88, *672*
Gruppe im Periodensystem 77f., *672*
Gruppensilicat 435
Guajazulen 559
Guanin 576f.
Guanosin 576
Gummi 550
Gute Laborpraxis, Verordnung (Schweiz) 622

H

Haber, Fritz 106, 408
Haber-Bosch-Verfahren **409**, *672*
Hafnium 454, 469f.
Hahn, Otto 606
Halbacetal 521f., *672*
halbbesetzte Unterschale 93, 103, 472
Halbleiter 143, **149**, 404, 408, 428, 445, *672*
Halbmetall 80, 388, 404
Halbreaktion 346ff., 352f.
Halbwertszeit 252ff., *672*
– bei radioaktiven Substanzen 596ff., 601
Halbzelle (galvanische) 345ff., *672*
Hall-Héroult-Verfahren 452, *672*
Halogen 79, **370**ff., 382, 504f., 508, *672*, s. auch bei den einzelnen Elementen
Halogenalkan **504**ff., 513ff., 533f.
Halogenaren 508
Halogenat 379f., 381f., *672*
Halogenglühlampe 474
Halogenid 372, **377**f., 446
Halogenido-Komplex 378, 490, *672*
Halogenige Säuren 379ff.
Halogenkohlenwasserstoff 418, 504, 513
Halogen-Oxosäuren (Halogensäuren) 284, 378
Halogenwasserstoffe 283, 367, **375**ff., *672*
– Reaktion mit
–– Alkenen und Alkinen 505f.
–– Alkoholen 513f.
Hämatit 450
Häm-Gruppe 480, 570, 575, 586, *672*
Hämoglobin 480, 570, 575, 586
Handwerkskünste 20
Harnstoff 407, 422, 534
Härte 182f., 427, 432, 444
harte Lewis-Säuren und -Basen 287
hartes Wasser 461, 565
Hassium 605
Häufigkeit der Elemente 23, 364, 384, 389, 429
Hauptgruppe 79, 91ff., 96, 106, *672*
Hauptquantenzahl 84ff., 87, 91, *672*
Hauptsatz der Thermodynamik
– dritter 330, *672*
– erster 323f., *672*
– zweiter 326f., *672*
hautätzend, Gefahrenpiktogramm 617
Haworth, Norman 563
Haworth-Formel 561
Heck-Reaktion 516, *672*
Heisenberg, Werner 81
Heisenberg-Unschärferelation 81f., *685*
Heizöl 500
Helium 213, **384**ff., 389, 593, 609
– kritische Daten 165
Helix 573, 575, 577f.
Helmholtz, Hermann von 22, 324
Henderson-Hasselbalch-Gleichung 300, *673*
Henry, William 212
Henry-Dalton Gesetz 212, *673*
Heptadecan 496
Heptan 216, 496
Hermann-Mauguin-Symbol 185
Hertz 73, vord. Einband
Herzstillstand, erste Hilfe 629
Hess, Germain H. 22, 64, 324
Hess-Satz 64, *673*
Heteroaren (Hetaren) 538, *673*
Heteroatom 537

heterocyclische Verbindungen 491, 537f., *673*
heterogene Katalyse 263, *673*
heterogenes Gemisch 24ff.
heterogenes Gleichgewicht 273, *673*
Heterolyse 260
Hexacarbonylchrom 433
Hexachloridoantimonat(1–) 378
Hexachloridoplatinat(2–) 478, 482f.
Hexachloridoplumbat(2–) 426
Hexacyanidochromat 437
Hexacyanidoferrat 437
Hexadecan 496
Hexafluoridophosphat 132, 378
Hexafluoridosilicat 375, 378, 426
hexagonal 186
hexagonal-dichteste Kugelpackung 188f.
hexagonale Kugelschicht 187
Hexahydroxidoantimonat(1–) 421
Hexahydroxidoplumbat(2–) 465
Hexahydroxidostannat(2–) 465
Hexamethylendiamin 533f.
Hexammin-cobalt(2+) 481
Hexammin-cobalt(3+) 478, 480ff., 490
Hexammin-eisen(2+) 490
Hexammin-platin(4+)-chlorid 478
Hexan 496, 503
1,6-Hexandiisocyanat 551
Hexandisäure (Adipinsäure) 526, 551, 553
1-Hexanol 518
Hexaquacobalt-(2+) und -(3+) 481
Hexaquatitan(3+) 490
High-Spin-Komplex 490ff., *673*
Hinweise auf Gefahren (H-Sätze) 616, 619
Histidin 574
Hittorfscher Phosphor 406
Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie 28
Hochdruckpolyethylen (LDPE) 548, 552
hochentzündlich, Gefahrensymbol und Legaldefinition 618
Hochofen 450, *673*
Hochtemperatur-Supraleiter 148
Hoffmann, Roald 143
Holmium 473f.
Holzstaub 624
Holzverzuckerung 564
HOMO 141, 506, 569, *673*
homogene Katalyse 263, *673*
homogenes Gemisch 24, 27, 207
homologe Reihe 495, *673*
homologe Rekombination 580
Homolyse (homolytische Spaltung) 260, 504, *673*
homonukleare Moleküle 138
homotop 544
Hormon 567, *673*
H-Sätze 616, 619, *673*
Hückel, Erich 142
Hückel-Regel 142, 503, *673*
Hund-Regel 89, 490, *673*
Hüttenkunde 447
Hybridisierung 133ff., *673*
Hybrid-Orbitale 133ff., 484
Hydrargillit 448
Hydratation 210, *673*
Hydratationsenthalpie 210, 459, *673*
hydratisierte Ionen 210, 305, 318, 321, 460, 463
Hydratisomerie 483, *673*
Hydrat-Wasser 210, 461
Hydrazin 409f., 422
– K_B-Wert 297, 633
– substituiertes 523
Hydrazinium-Ion 410
Hydrazon 523
Hydrid 367f.
Hydrid-Ion 282, 367, 490, *673*
Hydridoborat 368, 441
Hydrierung 367
Hydrochinon 519
Hydrocracking 499
Hydrogencarbonat 302, 434, 446, 461
– K_S-Wert 303, 633
Hydrogendifluorid 145f., 372f.
Hydrogenphosphat 301f., 419
– K_S-Werte 301, 303, 633
Hydrogensalz 241, 301ff.
Hydrogenselenat 399
Hydrogensulfat 281, 398, 400
– K_S-Wert 303, 633
Hydrogensulfid 282, 303, 317, 396
– K_S-Wert 303, 633
Hydrogensulfit 303, 397
Hydrolase 546, 584
Hydrolyse 304, *673*
– ATP 587
– Halogenide 378, 397, 411f., 466
– metallorganische Verbindungen 516
– Peptide 535, 572
– Peroxodischwefelsäure 400
– Polysaccharide 564
Hydrometallurgie 448
Hydroperoxid 504
hydrophil 225, 565
hydrophob 225, 565
hydrophobe Wechselwirkung 554
Hydroxid 340f., 377, 436, 490
– Alkalimetalle 238, 457
– amphoteres 239, 321
– als Base 238ff., 280ff., 291
– Elemente der 3. Hauptgruppe 463
– Erdalkalimetalle 238, 459ff.
– Löslichkeit 232, 320
– Nomenklatur 240
Hydroxidoaluminat 320f., 448, 463
Hydroxido-Komplex 320
3-Hydroxyalkansäure (β-Hydroxyalkansäure) 530
4-Hydroxyazobenzol 537
2-Hydroxybenzoesäure (Salicylsäure) 531
3-Hydroxybutanal 524
4-Hydroxybutansäure (γ-Hydroxybuttersäure) 530
Hydroxycarbonsäure 529f.
Hydroxyessigsäure (Glykolsäure) 529
Hydroxy-Gruppe 517ff.
Hydroxylamin 287, **410**
– substituiertes 523
Hydroxylammonium-Ion 287, 410
Hydroxyl-Radikal 416, 418
1-Hydroxynaphthalin 519
Hydroxynitril (Cyanhydrin) 522, 530
5-Hydroxypentansäure 530
2-Hydroxypropansäure (α-Hydroxypropionsäure, Milchsäure) 529f., 542f., 545
3-Hydroxypropansäure (β-Propionsäure) 530
Hydrozyklon 26
Hygienemaßnahmen 625
hygroskopisch 398
– hygroskopische Substanzen 398, 419, 461
Hyperoxid 138, 390f.
hypertonisch 221
hypervalent 144, *673*
Hypobromige Säure 284, 379ff.
– K_S-Wert 297, 633
Hypobromit 380f.
Hypochlorige Säure 239, 284, 379ff.
– K_S-Wert 297, 633
Hypochlorit 379ff.
Hypofluorige Säure 379
Hypohalogenige Säuren 379ff.
Hypohalogenit 379ff., *673*
Hypoiodige Säure 284, 379
Hypoiodit 380f.
Hypophosphit 421
Hypophosphorige Säure 284, 421
hypotonisch 221

I

Iatrochemie 21
ideale Gaskonstante 154, *673*, vord. Einband
ideale Lösung 216, 332, *673*
ideales Gas 154
ideales Gasgesetz 154ff., 159, *673*
Identifikation von Substanzen 28
Ikosaeder 439
Imidazol 538
Immissionsschutzgesetz 621
Impfkristall 177, 209
Impuls 80f., 158
Indigo 571
Indikator 242, **297**f., 307ff., 571, *673*
Indium 437f., 453, **462**ff.
– Kovalenzradius 100
-halogenide 462f.
-hydrid 463
-hydroxid 463
-nitrid 462, 464
-oxid 192, 438, 462, 464
-sulfid 462
-trichlorid 462f.
-zinnoxid (ITO) 192, 464
Indol 538
induktiver Effekt 505, 509, *673*
Industrienorm 621
induzierte Kernspaltung 606f.
induziertes Dipolmoment 171
inerter Komplex 481, *673*
Infrarot-Spektroskopie 198
Infrarot-Strahlung 73
Inhibitor 585
Initialzünder 410
innenzentriert 187f., *673*
innere Energie 62, **324**ff., *673*
innere Schale 92, 96, *673*
inneres Salz 533
Inselsilicat 435
Insulin 567, 573, 580
Intensität von Strahlung 73
interatomarer Abstand 99f.
Intercalationsverbindung 428, *669*
Interhalogenverbindungen 376f., *674*
interionische Wechselwirkungen 224
Intermediat 504, *682*
intermolekulare Anziehungskräfte 99f., 163ff., **169**ff., 174, 216f., 385, 553, *674*
– und Auflösungsvorgänge 209f.
internationales Einheitensystem 28, vord. Einband
Intron 578
inverse Mizelle 225
Inversion (Symmetrieoperation) 185
Inversions(dreh)achse, Inversionsdrehung 185, *674*
Inversionszentrum, Inversionspunkt 185, 542, 544, *674*
in vitro 587
in vivo 587
Iod 209, 331, **370**ff., 411, 454, 558
– Elektronenaffinität 104
– Isotop ^{131}I 597, 611
– Kovalenz- und van-der-Waals-Radius 100
– Reaktion mit Wasserstoff 63, 270, 275, 367
Iodalkan 516, 532
Iodat 374, 380
Iodbenzol 537
Iodfluorid 376
Iodheptafluorid 376f.
Iodid 117, 374, 378f.
– Ionenradius 110f., 371
– Löslichkeit 232
Iodpentafluorid 132, 376f.
Iodpentoxid 53
Iodsäure 379ff.
Iodtrichlorid 376, 383, 652
Iodtrifluorid 376ff.
Iodwasserstoff **375**
– Bildung und Zerfall 253, 270, 275, 367, 375f.
– Bindungsenergie 69, 121, 372, 636
– Dipolmoment 121, 171
– Säurestärke 283
– Schmelz- und Siedepunkt 171
– thermodynamische Daten 330f., 635
Iodwasserstoffsäure 231, 239, 375
Ion 37, **42**, 189ff., 209ff., 339ff., *674*
– d^{10} 109
– $d^{10}\,s^2$ 109
– s^2 106, 109
– s^2p^6 106, 109
– Nebengruppenelemente 110
Ion-Dipol-Anziehung 209, 554
Ionenarten 42, 108ff.
Ionenaustauscher 436f., *674*
Ionenbeweglichkeit 339
Ionenbindung 98, **105**ff., 189f., *674*
Ionenbindungsanteil 118, 121
Ionengleichung 230ff.
Ionenkanal 568

Ionenkristall 42, 105f., 182, 185, **189**f.
– Auflösung 210
Ionenladung 37, 103, 105f., 108f., 122, 233, 339ff.
Ionenprodukt 314, *674*
– Wasser 291f., *674*
Ionenradienverhältnis 190f., *681*
Ionenradius **110**f., 190f., *674*
– Alkalimetalle 111, 456
– Chalkogenide 111, 388
– Elemente der 3. Hauptgruppe 111, 438
– Elemente der 5. Hauptgruppe 404
– Erdalkalimetalle 111, 459
– Halogenide 111, 371
– Lanthanoide 473
– Übergangsmetalle 470
Ionenverbindungen 42, **105**ff., 117f., *674*
– Kristallstrukturen 190ff.
– Löslichkeit 209, 231f., 312f.
– Nomenklatur 112f., 240
Ionisationsisomerie 483, *674*
Ionisationsrauchmelder 611
ionische Flüssigkeit 226, *674*
ionische Polymerisation 548
ionischer Charakter einer Bindung 120
Ionisierungsenergie 76, **101**ff., 107f., *674*
– Alkalimetalle 456f.
– Chalkogene 388
– Edelgase 384
– Elemente der 3. Hauptgruppe 438
– Elemente der 4. Hauptgruppe 425
– Elemente der 5. Hauptgruppe 404
– Erdalkalimetalle 459
– Halogene 371
Iridium 446f., 469f.
irreversible Vergiftung 628
Isobutan 495
Isobutyl-Rest 496
Isocyanat 534f.
Isocyansäurealkylester 534
isoelektrischer Punkt 225
isoelektronisch 105, *674*
Isolator 148, 445, *674*
Isoleucin 574
isolierte Doppelbindungen 501, *674*
Isomerase 584
Isomere 412, 482ff., 541, *674*
– Bindungs- 483f., *668*
– *cis-trans*- 412, 483, 501, *668*
– Diastereo- 483, 542, 544, *669*
– Enantiomere 483f., 542ff., *670*
– funktionelle Gruppen- 520
– Hydrat- 483
– Ionisations- 483
– Konformations- 497f., *675*
– Konstitutions- **483**, **495**, 499, 501, 503, 505, 520, 542, *675*
– Koordinations- 483
– optische 483f., 542ff.
– Stereo-(Konfigurations-) 412, **483**ff., 499, **542**ff., 561, *684*
Isomerisierung 500, *674*
Isopentan 496
Isopentenyldiphosphat 560
Isopeptid-Bindung 573
Isopren 550, 559f.
– aktives 560
Isopropanol 518
Isopropyl-Rest 496
isotaktisches Polymeres 549f., *674*
isotonisch 221
Isotop **37**f., 591, *674*
Isotopengemisch 37
isotopenreine Elemente 37
Isotopentrennung 163, 607
ITO (In_2O_3, Sn) 192
IUPAC-Nomenklatur 241f.

J

Jahr vord. Einband
Joule 60f., *674*, vord. Einband
Joule, James 22, 60, 165
Joule-Thomson-Effekt 165, *674*

K

Kalilauge 240
Kalisalz 374
Kalium 390, 446, **456**ff., 558
– Gewinnung 340, 452
– Häufigkeit 23
– Ionenradius 111, 456
– Isotop ^{40}K 600f.
– Reaktion mit Halogenalkanen 516
-amid 457
-antimonid 457
-arsenid 457
-bromid 191, 377, 383, 457
-carbonat 436, 457
-chlorat 262, 382, 389
-chlorid 191, 211, 373, 377, 446, 457f.
-cyanid 627
-dichromat 374, 467
-fluorid 191, 372, 457
-fullerid 148
-hexachloridoplatinat 456, 478
-hexacyanidoferrat(3–) 492
-hexacyanidoferrat(4–) 482, 492
-hexanitrito-κ*N*-cobaltat(3–) 456
-hydrid 367, 457
-hydroxid 359f., 457
-hyperoxid 457
-iodid 191, 457
-Kronenether-Komplex 554
-Kryptand-Komplex 554
-magnesiumchlorid 446
-nitrat 415, 422, 457
-nitrit 305, 415, 457
-oxid 191
-perchlorat 382, 456
-permanganat 374, 467
-phosphid 408, 457
-salze, Löslichkeit 232, 456
-selenat 399
-selenid 457
-sulfat 458
-sulfid 457
-tellurid 457
-tetrachloridoplatinat(2–) 492
Kalk 240, 397, 429, 434, 448f., 455, 458, 461
Kalkbrennen 448, 461
Kalkspat 184
Kalorie 60, *674*, vord. Einband
Kalorimeter 61f., *674*
Kalzinieren 21, 458
Kanalstrahlen 35, *674*
Kaolinit 185, 435
karzinogene Stoffe 617, 623ff.
Kassiterit 465
Katal vord. Einband
Katalase 392
Katalysator 254, **262**ff., 276, 436, 467, 517, 584f., *674*
Katalysatorgift 264
Katalyse 262ff.
Kathode 34, 42, 339f., 343, *674*
Kathodenstrahlen 34f., 78, *674*
Kation 42, 105, 111, 118, 339f., *674*
Kationenaustauscher 436
kationische Polymerisation 548
Kautschuk 401, 550, 559
K_B-Wert 295ff.
– Tabellen 297, 533, 633
Keilstrichformel 495, 543
Keim, Kristallisations- 177, 209
K-Einfang 594
Kelvin 28, 60, **155**, *674*, vord. Einband
Kelvin, Lord 155f., 165
Kennzeichnung von Gefahrstoffen 616, 622
Keramik 467
Kernbindungsenergie 39, 605f., *674*
Kernchemie 23, 590ff.
Kernfusion 592, 606, **609**f., *675*
Kernit 438
Kernkraft, starke 36, 590f.
kernmagnetische Resonanz-Spektroskopie 198, **202**ff., *675*
Kernreaktionen 591, 603ff.
Kernreaktionsgleichung 592, 603
Kernreaktor 607f., *675*
– natürlicher 609
Kernseife 565
Kernspaltung 592, 594, **606**ff., *675*
Kernspin 202ff., *675*
Kernumwandlung 592, 596, 603ff., *675*
Kerosin 500
Kesselstein 461
Ketimin 523
Ketocarbonsäure 531
Keto-Enol-Tautomerie 525, 532
Ketohexose 561
Keton 521ff., *675*
Ketonhydrazon 523
Ketonspaltung 532
Ketose 560f., *675*
Ketoxim 523
Kettenabbruchreaktion 261, 504, 547f.
Kettenfortpflanzungsreaktion 260, 504, 547f.
Kettenreaktion 260, 504, 606, *675*
Kettenrückschritt 261
Kettensilicat 435
Kettenstartreaktion 260, 504, 547f.
Kettenstruktur 183, 185
Kevlar 553
Kieselgel (Silicagel) 225, 434f.
Kieselgur 434
Kieselsäuren 434, 446
Kieserit 394
Kilopascal 152
Kinetik **248**ff., 585
kinetische Energie 60
– eines Elektrons 82
– der Teilchen in einer Flüssigkeit 174
– der Teilchen in einem Gas 159, 161, 162
kinetische Gastheorie 158f., *675*
kinetische Kontrolle 506
kinetische Racematspaltung 546
kinetische Stabilität 324, 481, *675*
kleinster Zwang 212, **275**f., 334, *681*
Klonen 580
Klopffestigkeit 466, 500
Knallgas 367, *675*
Knopfzelle 359
Knotenfläche 83f., 86, 137, 140f., *675*
Knotenlinie 83
Knotenpunkt 82
Knowles, William 546
Kobalt 467ff.
Kochsalz 42; s. Natriumchlorid
Koeffizient in einer Reaktionsgleichung 50, 64, 153, 234, *675*
Kofaktor 585, *668*
Kohäsion 174
Kohle 394, 397, 415f., 429, 609
Kohlehydrierung 368, *675*
Kohlendioxid 433
– Bildung 231f., 240, 273f., 365, 390f., **433**f., 450, 461, 500, 528, 531f.
– Bindungsenthalpie 64, 66
– Bindungsverhältnisse 117, 433
– Dampfdruck 165, 179
– Entfernung aus Gasen 365
– Kompressibilität 163
– kritische Daten 165
– in der Luft 389, **415**f., 433, 598
– Molekülstruktur 42, 131, 433
– bei der Photosynthese 415, 433, 564, 612
– Reaktion mit
–– Ammoniak 534
–– Grignard-Verbindungen 527
–– Kalk 461
–– Kohlenstoff 274, 433
–– Wasser 240, 302, 434
–– Wasserstoff 272, 276
– thermodynamische Daten 330, 331, 635
– Verflüssigung 165
– Zustandsdiagramm 179
Kohlenhydrate 560ff., *675*
Kohlenmonoxid 433, 624
– in Abgasen 264f., 416
– Bestimmung 53
– Bildung 272, 274, 365, 390, 416, 433, 527
– Bildungsenthalpie 65f.
– Bindungsverhältnisse 122, 139, 433
– Dipolmoment 171
– in der Luft 389, 416, 418
– Molekülstruktur 42, 122

– Reaktion mit
–– Ammoniak 534
–– Chlor 272, 433, 528
–– Natriumhydroxid 527
–– Nickel 286, 433, 454
–– Wasserdampf 272, 276, **365**, 409
–– Wasserstoff 264, 368
– als Reduktionsmittel 433, 450f.
– Schmelz- und Siedepunkt 171
– thermodynamische Daten 330, 331, 635
– Toxizität 433, 628
– Zerfall 274, 433
Kohlenoxid-Konvertierung 365, 409, *675*
Kohlenoxidsulfid 433
Kohlensäure 231, 239, **434**
– Dissoziation 302
– K_S-Wert 303, 633
Kohlensäurediamid (Harnstoff) 407, 422, 534
Kohlensäuredichlorid (Phosgen) 131, 272, 287, **528**
Kohlensäuremonoamid 534
Kohlenstoff 324, 424f., **426**ff.
– absolute Entropie 330
– Elektronenaffinität 104
– Häufigkeit 23, 429
– Isotop ^{13}C 202f.
– Isotop ^{14}C 598f., 612
– Kovalenz- und van-der-Waals-Radius 100
– Reaktion mit
–– Sauerstoff 65, 433
–– Schwefelsäure 399
–– Wasserdampf 365
– als Reduktionsmittel 407, 431, 449ff.
-Fasern 430
-Nanoröhren 428f.
Kohlenstoffdisulfid (Schwefelkohlenstoff) **437**, 513
Kohlenwasserstoff 364, 429, **494**ff., 559f., *675*
– in der Atmosphäre 417f., 559
– Verbrennung 51, 391, 500, 504
Kokereigas 394, 429
Koks 365, 428, 429, 451, 504
Kolbe-Schmitt-Synthese 531
Kollisionen in einem Gas 158f., 161, 256f.
Kollisionstheorie 256f.
kolloide Lösung 224, *675*
Kolonne 222
kompetitive Hemmung 585
Komplex-Bildungskonstante 320, *675*
komplexes Protein 585
Komplexladung 318, 477
Komplexligand 318ff., 477ff., 482
Komplex-Verbindung 318, **477**ff., *675*
Komplex-Zerfallskonstante 319, 481, *675*
– Tabelle 634
Kompositmaterial 194
Kompressibilitätsfaktor 163f., *675*
Komproportionierung 237, *675*
Kondensation 175, 523
Kondensationsenthalpie 177, *675*
kondensiertes Ringsystem 497, 503, *675*
Konfiguration 412, 542ff., *675*
Konformation 497, 542, *675*
Konformationsisomere (Konformere) 497, 542f., *675*
Königswasser 415
Konjugations-Effekt 509f.
konjugierte Doppelbindungen 143, 501, 569, *675*
konjugiertes Dien 501, 506, 550
konjugiertes Säure-Base-Paar **280**f., 295, 300, *675*
konstante Proportionen, Gesetz der 24, 33, *672*
Konstante, kritische 165
Konstitution 412, 542, *675*
Konstitutionsformel 42, 499, *684*
Konstitutionsisomere 483, 495, 542, *675*
– Alkane 495f.
– Alkene 501
– Alkine 502
– Benzolderivate 503
– Cycloalkane 499
– Ether 520
– Halogenalkane 505
– Komplexe 483
Kontakt-Verfahren 398, *675*
Kontinuierliches Spektrum 74
Kontrollstab 607f., *675*
Konverter 455
Konzentration 54f., 208, **213**, *675*
– und chemisches Gleichgewicht 269ff., 275f., 296, 332
– bei Fällungsreaktionen 314ff.
– bei Komplexbildungsreaktionen 319f.
– und Reaktionsgeschwindigkeit 249ff., 258ff.
– und Reduktionspotenzial 351ff.
– bei Säure-Base-Reaktionen 293ff., 299f., 301ff.
– bei Titrationen 306ff., 355
Konzentrationsänderung, zeitliche 249ff.
Konzentrationskette 354, *675*
konzentrierte Lösung 55, 208, 296
konzentrierte Reagenzien (Tabelle) 55
Koordinaten, Atom- 200f.
Koordinationsisomerie 483, *676*
Koordinationspolyeder 477ff., *676*
Koordinationssphäre 477
Koordinationszahl **105**, 111, 187, 189ff., **477**ff., *676*
koordinative Bindung 484
Kopplungskonstante (NMR) 203
Kornberg-Enzym 578
korrespondierendes Säure-Base-Paar **280**f., 295, 300, *676*
Korrosion 356f., 463
Korrosionsschutz 356, 466, 467
korrosiv, Gefahrenpiktogramm 617
Korund 463
kosmische Strahlung 600
kovalente Bindung 98, **115**ff., 128f., 182f., 377, *676*
– in Komplexen 487f.
Kovalenz 115
Kovalenzradius **99**f., 111, *676*
– Chalkogene 100, 388
– Elemente der 1. Hauptgruppe 111
– Elemente der 4. Hauptgruppe 100, 425
– Elemente der 5. Hauptgruppe 100, 404
– Halogene 100, 111, 371
– Hauptgruppenelemente 100
Kraft 60, vord. Einband
Kraftfeldmikroskopie 198
krebserzeugende Stoffe 617, 623ff.
Krebsrisiko durch Radioaktivität 600
Krebstherapie 467, 611f.
Kristall 42, 105, 177, **182**ff., *676*
– Auflösung 210f.
Kristallfeld-Theorie 485ff., *676*
Kristallgitter 183, *676*
Kristallhydrat 210
Kristallisation 27, 177, *676*
Kristallisationsenthalpie 177, *683*
Kristallisationskeim 177, 195, 209
Kristallographie 182
Kristallstruktur 183ff., *676*
– Bestimmung 197ff.
– Dokumentation (Datenbanken) 201
– Ionenkristalle 190ff.
– Metalle 186ff.
Kristallstrukturtyp 186, 190ff., *676*
Kristallsystem 186, *676*
Kristallwasser 210
kritische Konstanten 165
kritische Masse 606, *676*
kritischer Druck 165, 175, 180, *676*
kritischer Punkt 180
kritische Temperatur 165, 175, 180, *676*
Kroll-Verfahren 451, *676*
Kronenether 554, *676*
Kronenform (Schwefel) 393
Krönig, August 158
Kryolith 373, 382, 452
Kryoskopie 219
Kryptand 554, *676*
Krypton 384ff., 389
-difluorid 385
-monofluorid 386
K_S-Wert 292ff.
– Tabellen 297, 526, 633
kubisch 186
kubisch-dichteste Kugelpackung 188
kubisch-flächenzentriert 187f., 190
kubisch-innenzentriert 187
kubisch-innenzentrierte Kugelpackung 187, *676*
kubisch-primitiv 185, 187
Kugelpackung 188f.
Kühlmittel 386, 398, 418, 422, 514
kumulierte Doppelbindungen 501, *676*
künstlich hergestellte Elemente 603ff.
Kunststoffe 547ff., 552f.
Kupfer 368, **467**ff., 558
– elektrolytische Abscheidung 340f., 355, 453, 455
– Gewinnung 449, 453
– Normalpotenziale 347, 349, 632
– Reaktion mit
–– Salpetersäure 414
–– Schwefelsäure 399
– Vorkommen 446
-(I)-bromid 191, 378
-carbonat 448
-carbonathydroxid (Malachit, Azurit) 446
-(I)-chlorid 191, 378
-(II)-chlorid 340, 472
-erze 446
-halogenide 378, 472
-(I)-iodid 191, 378, 472
-kies 394f., 449
-Komplexe 479, 482
-konzentrat 449
-oxid 390, 446, 449, 472
-salze, Löslichkeit 232
-stein 449
-sulfat 340f., 343f., 399, 455, 558
-(I)-sulfid 446, 449, 472
Kupplungsreaktion 537

L

labiler Komplex 481, *676*
Lachgas 412
Lackmus 279, 298, 571
Lactat 529
Lactid 530
Lacton 530
Lactose 530, 562
Ladung 33f., 117ff., 339
– Atomkern 36f., 78, 100
– Elektron 34f.
– Ionen 37, 105, 108, 110, 112, 122, 233, 339
– Komplexe 318, 477
– Proton 35
Ladungsdichte 82ff., 86, 116, 136f., 139, *676*
Ladungsverteilung 83f., 85f., 118, 144
Laevo-Form 484
Lagerung von Gefahrstoffen 623
Lambda-Sonde 265
LaMer-Prozess 209
Länge 28, vord. Einband
Länge einer Bindung 99f., 495f., 501, 502, *668*
langsame Neutronen 604, *676*
Lanthan 469, 473f.
-carbonatfluorid 446
-chlorid 451, 474
-Nickel-5 359, 367, 467
-oxid 467, 474
Lanthan-phosphat 446
Lanthanoide 79, 96, **472**ff., *676*
– Carbonate 473
– Carbonatfluoride 446
– Fluoride 378, 473f.
– Halogenide 378, 474
– Hydride 473
– Hydroxide 473
– Nitride 474
– Oxalate 473
– Oxide 467, 473f.
– Phosphate 446, 473
– Sulfide 474
– Verwendung 467, 473

– Vorkommen 446
Lanthanoidenkontraktion 470ff., *676*
Laser 386, 473
Latenzzeit bei Vergiftungen 628, *676*
Laugung 448, *676*
Laurinsäure 565
Läuterungsmittel 423
Lavoisier, Antoine 22
Lawrencium 605
LC_{50}-Wert 617, 627
LD_{50}-Wert 617, 627f.
lebende Polymere 548
lebenswichtige Stoffe 558, 568, 626
Le Chatelier, Henri 212, 275
Le Chatelier-Prinzip 212, **275**ff., *681*
Lecksuche 611
Leclanché-Element 358
Leerstelle 192, 309, *676*
Legaldefinition 616, 622
Legierung 208, 455
Lehn, Jean-Marie 553
leicht entzündbar, Gefahrenpiktogramm und Legaldefinition 618
leichtentzündlich, Gefahrensymbol und Legaldefinition 618
Leinöl 565f.
Leistung vord. Einband
Leitfähigkeit 143, 147ff., 338, 444f., 477
Leitungsband (Leitfähigkeitsband) 143f., 147, *676*
Lenz-Regel 90
letale Dosis (LC_{50}, LD_{50}) 617, *676*
Letternmetall 423
Leuchtstärke 28, vord. Einband
Leuchtstoff 386, 464, 467, 474
Leucin 572, 574
Leukipp 20
Lewis, Gilbert N. 116, 285
Lewis-Base **285**ff., 318, 477, 514f., *676*
Lewis-Formel 116f., 122, *676*
Lewis-Säure **285**ff., 318, 477, *677*
– Substanzen 378, 412, 439, 463, 466, *676*
Licht 73ff., 261, 504
Lichtabsorption 490, 569
Lichtgeschwindigkeit 73, vord. Einband
Lichtquant 74, 76, 261, 504, *680*
Liebig, Justus von 422
Ligand 318, 477ff., 482, *677*
Ligandenfeld 485ff.
– Parameter Δ 487ff.
-Theorie 487ff., *677*
Ligase 580, 584
Ligroin 500
Limonen 559
Linde, Carl von 388
Linde-Verfahren 165, 389
Linearbeschleuniger 603f., *677*
linearer Komplex 478f.
lineares Molekül 129, 131f., 134
Linearkombination (Orbitale) 135f., 486
Linienspektrum 74
Linolensäure 565
Linolsäure 565
Linz-Donauwitz-Verfahren 455
Lipase 546
Lipid 564, *677*
lipophil 565f.
liquidus 51
Liter 28, vord. Einband
Lithium 390, 446, **456**ff., 558, 609
– Bindung in 146f.
– Ionenradius 111, 456
-acetylid (-carbid) 457
-aluminiumsilicat 446
-amid 457
-antimonid 457
-arsenid 457
-bromid 191, 457
-carbonat 212, 457
-chlorid 191, 446, 457
-cobaltoxid 359, 467
-fluorid 191, 378, 457
-hexafluoridophosphat 360
-hydrid 367f., 441, 457
-hydroxid 456f.
-iodid 191, 457
-Ionenbatterie 359f.
-Mangandioxid-Zelle 359
-Molekül (Li_2, Li_3, Li_4) 146
-nitrat 457
-nitrid 408, 457
-organische Verbindungen 516
-oxid 191, 390, 457f.
-phosphat 457
-phosphid 408, 457
-salze, Löslichkeit 232
-selenid 457
-sulfid 457
-tellurid 457
-tetrahydridoaluminat 368, 441
-tetrahydridoborat 441
Lockstoffe 566
Lokalelement 357, *677*
London, Fritz 171
London-Kraft (Dispersionkraft) **171**f., 182ff., 209, 385, 554, *677*
Löschkalk 240, 461
Loschmidt-Zahl 43
Lösemittel (Lösungsmittel) 55, 208f., 287, 500
Löslichkeit 173, 208, 612
– Ionenverbindungen 230f., 312f., 456
– Temperatur- und Druckabhängigkeit 212
Löslichkeitsprodukt 312ff., *677*
– Erdalkalimetallsalze 460
– Tabelle 634
Lösung 24, 27, 54f., **207**ff., 229, *677*
– Dampfdruck 216ff.
– Gefrierpunkt 217f.
– gesättigte 208, 212, 314
– ideale 216, 332, *673*
– Konzentration 55f., 208, **213**ff.
– osmotischer Druck 220f.
– Reaktionen in 229ff.
– von Salzen 231f., 304ff.
– von Säuren und Basen 230, 237ff., 279ff., 287f., 292ff.
– Siedepunkt 217f.
– Trennung 27
– ungesättigte 209, 314
– Volumen 55f., 214ff.
Lösungsenthalpie 211, *677*
Lösungsmittel 55, 208f., 287, 500
lösungsmittelbezogene Basen und Säuren 287f., *677*
Lötmetall 423, 466
Lotus-Effekt 194f.
Low-Spin-Komplex 490, *677*
Lowry, Thomas 280
Luft 384, **389**, 406f., **415**ff.
– Grenzwerte für Schadstoffe 623f.
– Verflüssigung **165**, 389, 407
– Verschmutzung 415ff.
LUMO 141, 506, 569, *677*
Lutetium 473f.
Lyase 584
Lyman-Serie 76
Lysin 574

M

magische Zahlen 591
Magnesium 446, **459**ff., 558
– Gewinnung 448, 452
– Häufigkeit 23
– Ionenradius 111, 459
– Ionisierungsenergie 103, 108, 459
– als Reduktionsmittel 366, 451
– Verbrennung 390
-borid 148, 439
-bromid 460
-carbonat 446, 460f.
-chlorid 107f., 374, 446, 448, 451, 460
-fluorid 191, 460
-hydrid 367, 460
-hydroxid 316, 321, 448, 460f.
-iodid 460
-nitrid 408, 460
-organische Verbindungen 516, 524, 527
-oxalat 460
-oxid 108, 191, 239, 390, 460f.
-perchlorat 461
-phosphid 408, 460
-salze, Löslichkeit 232
-silicid 432
-sulfat 460
-sulfid 460
magnetische Induktion 90, vord. Einband
magnetische Messung 90
magnetische Werkstoffe 467, 473
Magnetit 184, 448
Magnetquantenzahl 85f., *677*
Makromolekül 547, *677*
Makromolekulare Chemie 23, 547ff.
makroporös 357
MAK-Wert 623
Malachit 429
Maleinsäure 528
Maleinsäureanhydrid 506, 528
Malonsäure 526
Maltase 564
Maltose (Malzzucker) 530, 562f.
Mangan 446, 451, 467ff., 558
– Häufigkeit 23
-dioxid 191, 262, 359, 374, 389, 392, 446, 467
-halogenide 470, 472
-hydroxid 472
-nitrid 472
-(II,IV)-oxid 451, 472
-salze, Löslichkeit 232
-sulfid 472
Manometer 152f., *677*
Mariotte, Edmé 154
Markierung, radioaktive 612
Markovnikov-Regel 505, *677*
Marmor 429
Marsh-Probe 410
Masse 23, 28, 33, 38, 44, 324, *677*, vord. Einband
– Elektron 34f., vord. Einband
– Neutron 35, vord. Einband
– Proton 35, vord. Einband
– umgesetzte 52
Maßeinheiten 28, 44, 338, 600, vord. Einband
Massenanteil 45, 213, *677*
Massendefekt 39, 605, *677*
Massenkonzentration 215, *677*
Massenprozent 45, 213, *677*
Massenspektrometer 38f., *677*
Massenspektrometrie 198
Massenwirkungsgesetz **269**ff., 296, 332f., *677*
– bei Fällungsreaktionen 314ff.
– bei Komplexbildungsreaktionen 319ff.
– bei Säure-Base-Reaktionen 292ff.
Massenzahl 37, 592, *677*
Materie 23f., *677*
Matrizen-Ribonucleinsäure (mRNA) 578f., *677*
maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK) 623
maximale Multiplizität 89
Maxwell, James C. 158, 161
Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung 162, 174, *677*
Mayer, Julius Robert 22, 324
McLeod-Manometer 166
mechanische Energie (Arbeit) 60
mechanische Festigkeit 182f.
Mechanismus einer Reaktion 248, **259**ff., 504ff., 508, 514, 523, 612
medizinische Anwendung von Radionucliden 611
Meerwasser 373, 429, 434, **446**
mehratomiges Ion 42, 105, 112f., 233, *677*
mehratomiges Molekül, Bindungen in 139f.
Mehrfachbindung 116, 131f., 136, 139
mehrprotonige Säure 239, 301ff., *677*
– K_S-Werte 303, 633
mehrstufige Reaktion 64f., 259ff., 270
mehrwertiger Alkohol 517f.
mehrzähniger Ligand 480f., *677*
Mehrzentrenbindung 140, 144f., 439, 441, 516, *677*
Meitner, Lise 606f.
Membran, semipermeable 219
Membran-Verfahren 373f.
Mendelejew, Dmitri 77
Mennige 465
Menthol 559

Mercaptan 520
Mesitylen 503
mesomere Grenzformel **123**ff., 140f., 502
mesomerer Effekt 509f., *677*
Mesomerie 123f., *678*
mesoporöses Material 194f., 225, 338, *678*
mesoskopische Struktur 194
Messenger 566
Messenger-Ribonucleinsäure (mRNA) 578f., *677*
Messfehler 30
Messing 208
Messkolben 55
Metaborsäure 440
Metall 80, 98, 102, 119, 338, 404, **444**ff.
– Dichte 444f., 456, 458
– elektrische Leitfähigkeit 147ff., 338, 445
–– Tabelle 445
– Gewinnung 447ff.
– der 1. Hauptgruppe 455f.
– der 2. Hauptgruppe 458f.
– der 3. Hauptgruppe 437f.
– der 4. Hauptgruppe 464f.
– Kristallstrukturen 186ff.
– Oxidation 347ff., 471
– physikalische Eigenschaften 444ff.
– Raffination 447, **454**ff.
– Reaktion mit
–– Halogenen 376, 457, 460, 462, 465, 472
–– Sauerstoff 390f., 472
–– Säuren 348, 366
–– Wasser 366f.
– Reduktionspotenzial 346f., 352
– Schmelzpunkte 404, 425, 438, 444, 455, 458
– Übergangs- 79, 92, 96, 102, 444f., **466**ff., *678*
– Vorkommen 446f.
-carbid 451
-carbonat 446
-carbonyl 433
-erz 446
-halogenid **377**f., 451, 472
-hydrid 367
-hydroxid 238f., 320
-nitrid 408, 472
-oxid 239f., 377, 390f., 436, 446, 450f., 472
-sulfid 395f., 446, 448f., 472
Metallatom-Radius 100, 187, 444
– Alkalimetalle 456
– Erdalkalimetalle 459
– Lanthanoide 473
– Übergangsmetalle 470
metallische Bindung 98, **146**ff., 183f.
metallischer Charakter 120, 388, 404, 444
metallischer Glanz 147
metallischer Kristall 183, 186ff.
metallischer Leiter 147, 338
Metallkalk 21
Metallkunde 447
Metalloid 80
metallorganische Chemie 23, 516ff.
Metallurgie 447ff., *678*
Metaphosphorsäure 420
metastabil 179, 324, 481
meta-Stellung 503
Metathese-Reaktion 229ff., *678*
Meter vord. Einband
Methan 203, 264, 431, 437, 495f.
– Bildungsenthalpie 65f.
– Diamant-Herstellung aus 430
– Dipolmoment 170
– Hydrat 173
– Kompressibilität 163
– kritische Daten 165
– in der Luft 389, 417
– Molekülstruktur 42, 129, 133f., 495f.
– Reaktion mit Wasserdampf 365, 409
– Substitutionsreaktionen 504
– thermodynamische Daten 330, 331, 635
– Verbrennung 391
– Verbrennungswärme 326
– Vorkommen 389, 417, 499
Methanal (Formaldehyd) 131, 418, 522, 548, 627
Methandiol 522
Methanid 431
Methanogenese 500
Methanol (Methylalkohol) 203, 331, 365, 514, **518**
– Bildung 259, 264, 368, 514, 518
– Giftigkeit 627
– Löslichkeit in Wasser 173, 209, 518
– Reaktion mit HBr 259
Methanolat (Methoxid) 518
Methansäure (Ameisensäure) 526f.
– K_S-Wert 297, 526, 633
Methionin 574
Methoxybenzol 537
N-Methylacetamid 534
α-Methylacrylsäuremethylester 552
Methylamin 533
– K_B-Wert 297, 533, 633
Methylammoniumchlorid 533
Methylbenzol (Toluol) 503, 508, 526, 624
Methylbromid (Brommethan) 259, 514
Methylbutadien (Isopren) 550, 559
Methylbutan (*i*-Pentan) 496
3-Methylbutanal 521
2-Methyl-2-butanol 505, 517
3-Methyl-2-butanol 517
3-Methylbutansäure 526
2-Methyl-1-buten 505
2-Methyl-2-buten 501
Methylcarbenium-Ion 536
Methylchlorid (Chlormethan) 418, 504
Methylchloroform 513
3-Methylcyclohexen 501
Methyldiazonium-Ion 536
Methylenblau 571
Methylenchlorid (Dichlormethan) 504, 513, 542
Methylendiphosphonat 611
Methylen-Gruppe 495
5-Methyl-3-hexanon 521
Methyl-Kation 505, 507
Methylmagnesiumhalogenid 516
Methylorange 297f., 308ff., 571
Methylphenylketon 528
Methylpropan 495
2-Methyl-2-propanol (*t*-Butanol) 259, 514, 518
Methylpropen 515
1-Methylpropyl-Rest 496
2-Methylpropyl-Rest 496
Methyl-Radikal 504
Methyl-Rest 496
Methylrot 298
Mevalonsäure 560
Meyer, Lothar 77
Michaelis-Menten-Kurve 585
Miescher, Friedrich 576
Mikrofilter 27
Mikroribonucleinsäure (miRNA) 580
Mikrowellen 74
Mikrowellen-Spektroskopie 198
Milchsäure 526, 530, 542, 545
Milchsäurelactid 530, 553
Milchzucker 562
Miller-Indices 200, *678*
Millibar 152
Millikan, Robert 34
Mineralien (Bilder) 184
Mineralwasser 446
Minute 28, vord. Einband
miRNA 578, 580
Mischbarkeit 208
Mischen von Orbitalen 134
Mitochondrien 586f., *678*
mittelstarke Säure 231, 284, 297
Mittelwert 30
– bei Atommassen 39
mittlere Bindungsenergie 68, *669*
– Tabelle 69, 636
mittlere freie Weglänge 162, 174, *678*
mittlere Geschwindigkeit (Gasmoleküle) 161
mittlere kinetische Energie 161
mittlerer Atmosphärendruck 152, 176
Mizelle 194, 225, 566, *678*
mobile Phase 27
Moderator 604, 607, *678*
Modifikation 188, 393, 405, 427f., 434, *678*
Mol 28, **44**f., *678*
molale Gefrierierpunktserniedrigung 218
molale Siedepunktserhöhung 218
Molalität 214, *678*
molare Äquivalentmasse 244, 341
molare Formelmasse 44
molare Kondensationsenthalpie 177
molare Kristallisationsenthalpie 177
molare Masse (Molmasse) 44, *678*
– Bestimmung 156, 163, 219, 220
molare Schmelzenthalpie 177
molare Sublimationsenthalpie 180
molare Verdampfungsenthalpie 175, 177
molares Volumen (Molvolumen) eines Gases 153, vord. Einband
Molarität 54, 214, *678*
Molekül 41, 115, *678*
molekulare Erkennung 553, *678*
molekulare Genetik 578, *678*
molekulare Passgenauigkeit 553f., *678*
Molekularformel 41, 43, 47, *678*
Molekulargewicht 44
Molekularsieb 436
Molekularvolumen 163
Molekülgeschwindigkeit in Gasen 158ff., 161ff., 256
Molekülion 42, 105, *678*
Molekülkristall 182, 185, 212
Molekülmasse 44f., *678*
– Bestimmung 198
– relative 42, 44f.
Molekülorbitale **135**ff., 145, 487f., *678*
– Benzol 141f.
– Butadien 141f.
– delokalisierte 140ff., 145ff., 427
– -Diagramm (MO-Diagramm) 136ff., 140ff., 488f.
–– zweiatomige Moleküle 136, 138
– Nitrit 140f.
– O_2, O_2^- und O_2^{2-} 138, 391
– oktaedrische Komplexe 487ff.
– Polyacetylen 143, 550
Molekülstruktur 128ff., 542
– Bestimmung 197ff.
Molekülsymmetrie 185
– Bestimmung 198ff.
Molekülverbindungen, Nomenklatur 125
Molenbruch 160, 213
Molmasse siehe molare Masse
Molvolumen eines Gases 153, *678*, vord. Einband
Molybdän 368, 451, 467ff., 470, 558
-carbid 432
-disulfid 446, 467
-trioxid 451
Molybdat 468
Mond-Verfahren 454, *678*
monochromatisch 73, 386
Monokieselsäure 434
monoklin 186
Monomeres 547ff., 552f., *678*
Monosaccharid 560f., *678*
Monosilicat 434f.
Morphin 568, 626
Mörtel 240, 461
Mößbauer-Spektroskopie 612
Moseley, Henry G.J. 78ff.
Moseley-Gesetz 78f., *678*
mRNA 578f., *677*
Mulliken, R.S. 119
Mullis, Kary 580
multiple Proportionen, Gesetz der 33
Multiplett (NMR) 204
Multiplikationsfaktor (Kernspaltung) 606
Multiplizität 89
Münzmetalle 471
Muskovit 435
Musulin, B. 142
mutagene Stoffe 617
Mutation 580, *678*
Mütter, Beschäftigungsbeschränkungen 625
Myristinsäure 565

N

NAD^+ 586
NADH 586
$NADP^+$ 586
NADPH 560, 586
Nanodraht 194
Nanofilter 26f., 195, 220
Nanohohlkugel 226
Nanokugel 226
Nanoröhre 194, 428, 430, *678*
Nanostrukturen 194f., *678*
– Herstellung 194f., 209, 226, 357, 430
Naphthalin 218, 503
1-Naphthol 519
Narkosemittel 386, 412
naszierender Wasserstoff **368**, *678*
Natrid 554
Natrium **456**f., 558
– absolute Entropie 331
– Häufigkeit 23
– Herstellung 339, **452**
– Ionenradius 111, 456
– Ionisierungsenergie 101ff., 107
– Isotop ^{24}Na 611
– Kristallstruktur 187
– Reaktion mit
–– Ammoniak 457
–– Halogenalkanen 516
–– Sauerstoff 390, 457
–– Wasser 367, 373, 456f.
– als Reduktionsmittel 451
– thermodynamische Daten 331
– Vorkommen 446
-acetat 296, 299
-acetylid (-carbid) 457
-amalgam 373
-amid 409, 457, 502
-antimonid 457
-arsenid 410, 457
-azid 157f., 407, 410
-borat 458
-borhydrid (-tetrahydridoborat) 368, 524
-bromid 191, 375, 457
-carbonat 240, 434, 436, **458**, 565
-chlorat 381
-chlorid 42, 105, 223, 446, 457
– Elektrolyse 339ff., 366, **373**f., 381, **452**, 458
– Gitterenergie 106
– Kristallstruktur 42, 105, 189f.
– Reaktion mit, Schwefelsäure 375
– thermodynamische Daten 330, 331, 636
– -Typ 190f., 367
-chromat 624
-cyanid 305, 448
-cyclopentadienid 517
-dihydrogenphosphat 239, 306, 419
-ethanolat (-ethoxid, -ethylat) 518, 531
-fluorid 191, 382, 457, 627
-formiat 527
-hexafluoridoaluminat 382, 452
-hexahydroxidoantimonat 421, 456
-hydrid 367, 457
-hydrogencarbonat 434, 458
-hydrogenphosphat 239, 306
-hydrogensulfat 239, 375
-hydrogensulfit 397
-hydroperoxid 392
-hydroxid 340, 366, **373**f., 458
-hypochlorit 381
-iodid 191, 375, 457
-Kryptand-Komplex 554
-nitrat 389, 407, 414f., 457
-nitrit 389, 407, 415f., 457
-oxid 108, 190
-peroxid 389, 392, 457
-phenolat 531
-phosphat 239, 419
-phosphid 408, 457
-polyphosphat 420
-salicylat 531
-salze, Löslichkeit 232, 456
-selenid 457
-silicat 435, 458
-sulfat 212, 340f., 458
-sulfid 457
-sulfit 397
-tellurid 457
-tetrahydridoaluminat 368, 463
-tetrahydridoborat 368, 524
-thiosulfat 400
-triphosphat 420
Natronlauge 240, 306ff., 373f.
Natta, Giulio 548
natürliche radioaktive Elemente 601
natürliche Strahlungsexposition 600
Naturstoffe 558ff.
Nebelkammer 595, *678*
Nebengruppe 79, 92, 466, *678*
Nebengruppenelement 79, 92, 96, 101, 102, 110, 444f., **466**ff., *678*, s. auch Übergangsmetalle
Nebenquantenzahl 84f., *678*
negative Abweichung (Raoult-Gesetz) 216, 222
Nekrose 628
nematisch 193f., *678*
Neodym 467, 473f.
-oxid 467, 473
Neon 384ff., 389
Neopentan 496
Neptunium 605
Nernst, Walther 330, 351
Nernst-Gleichung 351ff., *678*
Netto-Ionengleichung 230f., *678*
Neurotransmitter 567
neutrale Lösung 291
Neutralisation 230, 238, **280**, 288, 306f., *678*
Neutrino 594, *678*
Neutron **35**ff., 591f., 600, 604f., 606f., *678*
– langsames (thermisches) 604, *676*
Neutronen-Aktivierungsanalyse 612
Neutronenbeugung 198, 202
Neutronen-Einfang 604, 612, *678*
Newlands, John A.R. 77
Newman-Projektion 497, *679*
Newton 60
Newton, Isaac 32
n-Halbleiter 149
nichtbindendes Elektronenpaar 116f., 128ff., 170f., 172f., 285f., 477, 509, *669*
nichtbindendes Orbital 140f., 145, 488
nichtdaltonide Verbindung 192
Nichtelektrolyt 223f.
nichtionisches Tensid 520
nichtkompetitive Hemmung 585
Nichtmetall 80, 101f., 112, **119**, 388, 390, 404
-hydrid 367f.
-oxid 240
nichtstöchiometrische Verbindung 192f., *679*
Nickel 367f., 449, 454, **467**f., 470ff., 558
-Cadmium-Zelle 359
-carbid 432
-fluorid 191
-halogenide 472
-hydroxid 359
-Komplexe 479
-Metallhydrid-Zelle 359
-oxid 191, 472
-salze, lösliche 232, 624
-sulfid 191, 446, 472
-tetracarbonyl 286, 433, 454, 482
Nicotin 568, 627f.
Nicotinamid-adenin-dinucleotid (NAD^+) 586
Nicotinamid-adenin-dinucleotid-phosphat ($NADP^+$) 586
Nicotinsäureamid 568, 586
Niederschlag 230f.
Niggli-Formel 190
Niob 148, 451, 467f., 470f.
-carbid 432
-Germanium (Nb_3Ge) 148
-Zinn (Nb_3Sn) 148, 467
Nitrat 132, 389, 406, 414f.
– Löslichkeit 232, 463
Nitrid 404, 408, 422
– Ionenradius 111, 404
Nitrierung 508
Nitril 527, 533f., *679*
Nitrit 132, 140, 413, 490
Nitrito-Ligand 482f., 491
Nitrobenzol 508f., 533
Nitroglycerin 422, 519
Nitro-Gruppe 508f.
Nitro-Ligand 482
Nitrophenol 519
Nitrophosphat 420
Nitrosylchlorid 258, 262, 271, 287, 415
Nitrosylfluorid 124, 255, 259
Nitrosyl-Ion 287, 413, 536
Nitrylfluorid 124
Nitryl-Ion 414, 507
nivellierender Effekt 281, *679*
NMR-Spektroskopie 198, **202**ff., *679*
N,N-Diethylacetamid 534
N,N-Dimethylanilin 533
Nobelium 605
Nomenklatur
– Alkane 496f.
– Alkene 501
– Alkine 502
– Alkohole 517f.
– Anionen 112, 241
– binäre Molekülverbindungen 125
– Carbonsäuren 526, 529
– Carbonylverbindungen 521
– chirale Moleküle 542f.
– Enzyme 584f.
– heterocyclische Verbindungen 538
– Hydroxide 240
– Ionenverbindungen 112, 240
– Kationen 112
– Komplexe 482
– prochirale Moleküle 544
– Saccharide (Zucker) 560f.
– Salze 112, 241
– Säuren 240f.
– schwere Transurane 604f.
Nonan 496
Norbornan 497
Normal-Alkan 495
Normal-Fallbeschleunigung vord. Einband
normaler Gefrierpunkt 177
normaler Siedepunkt 176
normales Salz 239
Normalität 245
Normalpotenzial 346ff., *679*
– Alkalimetalle 456
– Chalkogene 388, 399
– Elemente der 3. Hauptgruppe 438
– Erdalkalimetalle 459
– Halogene 371f., 379f.
– Lanthanoide 473
– Nitrat-Ion 415
– Oxohalogensäuren 380
– Tabelle 347, 632
– Übergangsmetalle 471
Norm-Atmosphärendruck 63, 152
Normbedingungen 153, *679*
Normdruck 63, 65, 152
Normen zu Konzentrationsangaben 213ff.
Norm-Wasserstoffelektrode 345f., *679*
Nucleinsäuren 576ff., *679*
nucleofuge Gruppe 514
Nucleon 37, 590, *679*
nucleophil 259, 286
Nucleophil, nucleophile Gruppe 514ff.
nucleophile Substitutionsreaktion 259, 514ff., *679*
nucleophile Verdrängungsreaktion 286, *679*
Nucleophilie 515ff., *679*
Nucleosid 576, *679*
Nucleotid 576, *679*
Nuclid 590, *679*
Nummerierung der Gruppen im Periodensystem 79, 466
Nutsche 26
Nyholm, R.S. 128
Nylon 553

O

Oberfläche eines Katalysators 263
Oberflächenspannung 174, 225, *679*

Octadecadiensäure (Linolsäure) 565
Octadecansäure (Stearinsäure) 565
Octadecatriensäure (Linolensäure) 565
Octadecensäure (Ölsäure) 565
Octan 216, 496
Ohm 338
Oklo, Naturkernreaktor 609
Oktaeder 131, 133, 479
Oktaederlücke 188, *679*
oktaedrischer Komplex 478ff., 484ff.
Oktavengesetz 77
Oktettregel **116**f., *679*
– Abweichung 122, 128, 144, 376
Öle 500, 564f., *670*
Olefin 500, *664*
Olefin-Metathese 502
Ölfarben 565
Oligodesoxyribonucleotid 582
Oligopeptid 572, *679*
Oligosaccharid 560, 563, *679*
Olivin 192, 435
Ölsäure 565f.
Onyx 434
Operon 578
Opferanode 357
optische Aktivität 484, 542
optische Antipoden 484, 542
optische Isomere 483, 542, *670*
Orbital **83**ff., 116, 134ff., 145, *679*
– bindendes, antibindendes 136
– *d* 84, **86**f., 90f., 96, 134, **485**ff.
– delokalisiertes 140ff., 146ff., 427
– dsp^2, dsp^3, d^2sp^3 134f.
– *e* 487
– e_g 485f.
– *f* 84, 90, 96
– *p* **84**ff., 89, 91, 133f., 137f., 139
– π 137ff.
– *s* **84**ff., 91f., 133f., 136
– *sp* 134
– sp^2, sp^3 133
– σ 136ff.
– t_2 487
– t_{2g} 485
Orbitalbesetzung 88f., 91f., 136ff., 140ff.
Orbitaldiagramm 89f., s. auch Molekülorbitaldiagramm
Orbitalenergie 91, 136ff., 140ff.
Ordnung 326f.
– einer Reaktion 250ff., 258ff.
Ordnungszahl 37f., **78**ff., 591ff.
Organische Chemie **494**ff.
Organoaluminium-Verbindungen 516, 549
Organolithium-Verbindung 516
Organomagnesium-Verbindungen 516, 524
Organophosphat 420
Organozink-Verbindungen 516, 530
Orthokieselsäure 434
Orthoklas 435
Orthoperiodat 380, 382
Orthoperiodsäure 380, 382
Orthophosphorsäure 419f., s. Phosphorsäure
orthorhombisch 186
ortho-Stellung 503
Osmium 446f., 468ff.
Osmose 219, *679*
osmotischer Druck 220f., 224
österreichische Gesetze und Verordnungen 621, 622, 625f.
Östradiol 567
Ostwald, Wilhelm 414
Ostwald-Verfahren 414, *679*
Oxalat 480
Oxalessigsäure 531
Oxalsäure 301, 357, 526
– K_S-Werte 303, 526, 633
Oxid 239f., **389**ff., 446
– basisches 239
– Ionenradius 111
– saures 240
Oxidation **234**ff., 339f., 346ff., *679*
Oxidationsmittel **234**ff., 347, 353, *679*
– (oxidierende Substanzen) 374, 379f., 389ff., 392, 397, 400, 413f., 468
Oxidationszahl 232f., *679*
– und Säurestärke 284
– Übergangsmetalle 469
Oxid-Ion 239, **390**f.
– Elektronenkonfiguration 106
Oxidoreduktase 584
Oxidschicht 357f., 366, 462
Oxim 523
Oxiran 518, 520, 548, 552
3-Oxobutansäure (Acetessigsäure) 531
3-Oxobutansäure (Acetessigsäure)-ethylester 531
Oxocarbonsäure 531
Oxol 538
Oxolan 538
Oxonium-Ion **237**, 280ff., 291, *679*
Oxosäure 240, 284f., 378ff.
Oxyhämoglobin 481
Ozon 123, 385, 390, **392**
– in der Atmosphäre 417f.
Ozonid 390

P

Palladium 264, 367, 446, 467f., 470f.
-chlorid 467
-Komplexe 479, 516
Palmitinsäure 565
-myricylester 564
Pantothensäure 586f.
Papier 563
Paracelsus 626
Paraffin 495
Paraffinwachs 500
paralleler Spin 89
Paramagnetismus 90, *679*
para-Stellung 503
Parathion 627
Parkes-Verfahren 454, *679*
Partialdruck 159f., *679*
– über Lösungen 212, 216ff., 221
– im Massenwirkungsgesetz 273
– Umrechnung auf Aktivität 332, 351
Partialladung 119f., 170
partieller Ionencharakter 119f., *680*
Pascal 152, *680*
Paschen-Serie 76
Passivierung 471
Pasteur, Louis 545
Pauli, Wolfgang 88, 91
Pauli-Prinzip 88, 116, 135, 146, *680*
Pauling, Linus 119
p-Block 91f.
PCR 581
Pearson, Ralph 287
Pedersen, Charles 553
Peierls-Verzerrung 143, *680*
Pentacarbonyleisen 433
1,4-Pentadien 501
Pentafluoridoantimonat(2–) 132
pentagonale Bipyramide 377
Pentamminaquacobalt(3+) 480
Pentamminchloridocobalt(2+) 480
Pentamminchloridoplatin(IV)-chlorid 478
Pentamminnitritocobalt(III)-chlorid 483
Pentan 496
Pentanatriumtriphosphat 420
2,4-Pentandion 525
Pentandisäure 526
1-Pentanol 517f.
2-Pentanol 517
5-Pentanolid 530
Pentansäure 526
Pentele 79
2-Penten 501
Pentose 561, 576f.
Peptid 535f., 572f.
Peptid-Bindung 535, 572, *680*
Peptid-Faltung 573, 580f.
Peptid-Hormon 567
Perbromat 380, 382
Perbromsäure 379
Perchlorat 144, 281, 380, 382
Perchlorsäure 144, 231, 239, 281, 284, 379, 382
Perhalogenat 379f., 382, *680*
Perhalogensäure 379, 382
Perhydrol 391
pericyclische Reaktion 507, *680*
Periodat 380, 382
Periode 78, 90f., *680*
Periodensystem der Elemente 77ff., 91ff., *680*, Ausklapptafel am Buchende
periodische Eigenschaften 101f.
Periodsäure 382
Permanganat 236f., 374, 397, 468, 527
Perowskit 205
Peroxid 138, **389**ff., 418, 547
Peroxocarbonsäure 520, 533
Peroxodischwefelsäure 400
Peroxodisulfat 391, 400
Peroxo-Gruppe 392, 400
Peroxomonoschwefelsäure 400
Peroxo-Säure 400, *680*
Peroxyacetylnitrat (PAN) 418
Perrhenat 468
persistent 622
Perxenat 385
Pestizide 420
Petrolether 500
Petrolkoks 428
Pflanzenöl 565f.
p-Halbleiter 149
Phase 24f., 179, *680*
Phasenbreite 192
Phasendiagramm 178f., *680*
Phasengrenze 24
Phasenumwandlung 179f., 188
Phenanthren 503
Phenol 519, 627, *680*
Phenolat 519
Phenolphthalein 288, 298, 307f.
Phenonium-Ion 508
Phenylalanin 574
Phenylamin (Anilin) 533
– K_B-Wert 297, 533, 633
Phenylendiamin 553
Phenylethen (Styrol) 547, 552
Phenylisothiocyanat 575
Phenyl-Kation 537
Phenyl-Rest 503
Phenylthiohydanthoin 575
Phlogiston 21f., *680*
Phosgen (Carbonylchlorid) 131, 272, 287, 433, **528**, 534f., 624
Phosphan 283, 408, **410**, 421
Phosphat 144, 407, **419**f., 422, 446
Phosphatieren 422
Phosphid 404, 408, 410
– Ionenradius 404
3-Phosphoglycerinsäure 612
Phospholipid 566, *680*
Phosphoniumiodid 410
Phosphor 376, 390, **403**ff., 421, 457, 460, 558
– Elektronenaffinität 100
– Häufigkeit 23
– Kovalenz und van-der-Waals-Radius 100, 404
– Modifikationen 405f.
– weiß **405**, 410, 421
-amidit-Methode 582f.
-dichloridtrifluorid 131
-halogenide 375, 411f.
-nitrid 408
-(III)-oxid 390, **419**, 420
-(V)-oxid 390, 414, **419**f., 422
-oxidbromid 412
-oxidchlorid 411f., 420, 422
-oxidfluorid 412
-pentabromid 376, 411
-pentachlorid 272f., 376, **411**f., 422, 528
-pentafluorid 130, 286, 376f., 411
-säure 55, 208, 231, 239, 375, **419**ff., 422
– -ester 420
– Bildung 412
– Bindungsverhältnisse 144
– Dissoziation 239, 419
– K_S-Werte 301, 303, 633
– Säurestärke 231, 282, 284
-(V)-sulfid 422
-tribromid 375, 376f., 411
-trichlorid 272f., 375, 376ff., 411, 420, 422, 516
-trifluorid 132, 411
-trihalogenide 375f., 378, 411
-triiodid 375, 376f., 411
-wasserstoff 283, 408, **410**, 421
Phosphorige Säure 284, 375, 420f.

– K_S-Werte 303, 633
Phosphorit 407
Phosphotransferase 587
photochemische Reaktion 375, 417f., 514
photochemischer Smog 418, *680*
photoelektrischer Effekt 96, 401, 456
photoelektrochemische Oxidation 358
photographischer Prozess 383, 400, 519
Photon 74, 80, *680*
photonische Kristalle 195, 358
Photosynthese 415, 433, 481, 564, 587, 612, *680*
Photozelle 401, 456
o-Phthalsäure 526
*p*H-Wert 291ff., *680*
– Berechnung 292ff., 299ff.
– Messung 354
– der Ozeane 434
– von Salzlösungen 304ff.
Phycocyanin 570
physical vapor deposition (PVD) 195
physikalische Atmosphäre 152, vord. Einband
Physikalische Chemie 23
physikalische Eigenschaften 25
– von Festkörpern 192
physikalischer Vorgang 25
physiologische Kochsalzlösung 221
Pi-Bindung, Pi-Elektronen, Pi-Orbital **137**ff., 139ff., 427, 489f., 501ff., *680*
Pigment 430, 466f., *680*
Pi-Komplex 491f., 549f., *680*
Piktogramme (Gefahrenzeichen) 616
α-Pinen 559
pK-Wert 294, *680*
– Tabellen 297, 526, 533, 633
planar-quadratische Koordination 131, 134, 478f., 486f., 491
Planck, Max 22, 73f., 80
Planck-Beziehung 74
Planck-Konstante 74, vord. Einband
Plasma 609, *680*
Plasmid 582
plastischer Schwefel 393
Platin 264, 345, 348, 368, 392, 399, 413f., 446f., 455, 467f., 470f., 601
-Komplexe 477f., 482f.
Platinmetalle 471
Plato 20
Plexiglas 552
Plücker, Julius 34
Plumban 466
Plutonium 605, 608
Pnicogen, Pnictid, Pnictogen 79
*p*OH-Wert 291ff., 295, *680*
Poise vord. Einband
Pol in einer galvanischen Zelle 339, 343, 358
polare kovalente Bindung 118f., 144, *680*
polares Lösungsmittel 209f.
polares Molekül 118ff., 170f., 209f.
Polarisation 118f.
Polarisierbarkeit **118**, 170, 505
polarisiertes Ion 118
polarisiertes Licht 193, 484, 542
Polarität 119ff., 170
Polonium 387f., 394, 593
Polyacetylen 143, 550f.
Polyacrylnitril 552
Polyaddition 551, *680*
Polyalkene 552
Polyamid 551, 553
Polyborat 440
Polybutadien 552
Polycarbonat 553
polychromatisch 73, 569
polycyclisches Ringsystem 497
Polyen 501, 550f., 569, *680*
Polyester 551, 553
Polyether 552f., 554
Polyethylen 547ff., 552
Polyethylendioxy-thiophen 551
Polyethylenglykol 548, 552
Polyethylenterephthalat 552
Polyhalogenid 377, *680*
Polyinsertion 549f., *680*
Polyisopren 550, 559
Polykieselsäuren 434
Polykondensation 551, *680*
Polymerase 578ff.
Polymerase-Kettenreaktion (PCR) 581, *680*
Polymerchemie 547f.
Polymere 547ff., *680*
– lebende 548
Polymerisation 547f., *680*
– anionische 548
– radikalische 547
– kationische 548
– ringöffnende 548
Polymetaphosphorsäure 420
Polymethacrylsäuremethylester 552
Polymilchsäure 553
polymorphe Form 188
Polymorphie 188, 393, 434, *680*
Polypeptid 572f., *680*
Polyphosphat 420f.
Polyphosphorsäure 420, *680*
Polypropylen 549f., 552
Polysaccharid 560, 563, *680*
Polyselenid 396
Polysilicat 435
Polystyrol 547, 552
Polysulfan 396
Polysulfid 396
Polytellurid 396
Polytetrafluorethylen 382, 552
Polyurethan 551, 553
Polyvinylchlorid 552
p-Orbital **84**ff., 91, 137f., 139ff.
poröse Materialien 194
Porphin 480
Porphyrin 480f., 570, *680*
positive Abweichung (Raoult-Gesetz) 216, 222
Positron 594, *681*
Positronenemissions-Tomographie 612
Potenzial, elektrisches 338, 344ff.
Potenzialkurve 99
potenziometrische *p*H-Messung 354
potenziometrische Titration 355, *681*
ppb 213
pπ-dπ-Bindung 489, *681*
ppm 202, 213
Präfixe bei Maßeinheiten 28, vord. Einband
Präfixe, griechische 125
Praseodym 473f.
-oxid 473
Präzision 30, *681*
Primärbatterie 358
primärer Alkohol 517, 521f., 524, *681*
primäres Amin 533f.
primäres Atom 496, *681*
primäres Carbenium-Ion 505f.
Primärstruktur von Proteinen 573, *681*
Primer 581, *681*
primitives Kristallgitter 185, 187, *681*
Prinzip des kleinsten Zwanges 212, **275**f., 334, *681*
Prioritätsregeln nach Cahn, Ingold, Prelog 542f.
Prochiralität 544, *681*
Produkt 50, *681*
Produkt-Hemmung 585
Produktidentifikator 616
Progesteron 567
Projektionsformel 495, 497, 543f., 561
Prolin 574
Promethium 473
Promille-Konzentration 213
Promotor 264
Propadien (Allen) 501
Propan 418, 496
Propanal (Propionaldehyd), NMR-Spektrum 203f.
Propandisäure 526
Propannitril 527
1-Propanol (Propylalkohol) 518
2-Propanol (Isopropanol) 518
Propanon (Aceton) 521f.
Propansäure (Propionsäure) 526
Propantriol (Glycerin) 518f., 564
Propen (Propylen) 501f., 505, 518, 548f.
Propennitril 552
Propensäure (Acrylsäure) 530
Propenyl-Rest 501
Propin 505
Propionitril 527
Propionsäure 526
Propylalkohol 518
Propylamin 533
Propylen (Propen) 501f., 505, 518, 548
Propyl-Rest 496
prosthetische Gruppe 585, *681*
Protactinium 607
Proteid 585
Protein 406, **572**f., *681*
– Edman-Abbau 575
– Molmassenbestimmung 220f.
– Synthese 572, **578**ff.
protisches Lösungsmittel 515, 565
Proton **34**ff., 590ff., 603f., *681*
– bei Säure-Base-Reaktionen 237ff., 280ff., 292ff., 368
Protonen-Akzeptor 172, 280
Protonen-Donator 172, 280
protonenleitende Membran 360
Proust, Joseph-Louis 24, 33
Prozentgehalt, prozentuale Zusammensetzung 45f.
prozentuale Ausbeute 54, *681*
prozentualer Massenanteil 213
prozentualer Volumenanteil 215
P-Sätze 616, 619, *681*
Pseudohalogenid 410, 437, *681*
Pufferlösung 298ff., 307, *681*
Punktdefekt 192
Purin 538
PVD (physical vapor deposition) 195
Pyranose 562, *681*
Pyrazin 538
Pyrazol 538
Pyridazin 538
Pyridin 538
– K_B-Wert 297, 633
2-Pyridincarbaldehyd 521
Pyridinium-Ion 538
Pyrimidin 538
Pyrit 394
Pyrokohlenstoff 430
Pyrophosphorsäure 420
Pyroschwefelsäure 399
Pyroxen 435
Pyrrolysin 574
Pyruvat 531, 586

Q

quadratisch-antiprismatisch 132
quadratische Pyramide 131
quadratisch-planar 131f.
quadratisch-planarer Komplex 478, 486, 491
Quant 74
Quantentheorie 73, 80
Quantenzahl 84f.
quartäres Ammoniumhydroxid 533
quartäres Ammonium-Ion 533
quartäres Atom 496
Quartärstruktur eines Proteins 575, *681*
Quartett (NMR) 203
Quarz 183, 375, 431, **434**f.
Quecksilber 148, 331, 348, 414, 448, 463, 467ff.
– Amalgamverfahren 373
– Gewinnung 449, 454
-chlorid 129, 627
-halogenide 378
-oxid 331, 380, 389
-salze, Löslichkeit 232
-säule 152. vord. Einband
-sulfat 398
-sulfid 318, 446, 449
-vergiftung, Behandlung 481

R

Racemat (Racemform, racemisches Gemisch) 484, 542, 545, *681*
– Trennung 545f., *681*
Racemisierung 546, *681*
rad (radioaktive Dosis) 600
radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit 83ff.

Radienverhältnis von Ionen 190ff., *681*
Radikal 261, 504, 514, 547
Radikalbildner 547
radikalische Polymerisation 547
radikalischer Reaktionsmechanismus 504
radikalische Substitution 504, *681*
Radikalkettenreaktion 260f., 375, 504
radioaktive Altersbestimmung 598, 602f.
radioaktive Elemente 601f., 603f.
radioaktive Markierung 400, 612, *681*
radioaktive Nuclide 591, 603, 604f.
– Verwendung 610
radioaktive Strahlung 35, 592ff.
radioaktive Zerfallsenergie 592ff.
radioaktive Zerfallsgeschwindigkeit 596f.
radioaktive Zerfallskonstante 596f.
radioaktive Zerfallsreihe 601f., *681*
radioaktives Gleichgewicht 601
radioaktives Zerfallsgesetz 596f.
Radioaktivität 35, 384, **592**ff., 596, *681*
– biologische Effekte 599f.
– Messung 595f.
– natürliche 35, 600
Radiowellen 74
Radium 384, 387, 446, 458
Radius, bohrscher 75
Radon 384f., 386, 600f.
Raffination 340, 447, **454**ff., 499, *681*
Raketentreibstoff 368
Raman-Spektroskopie 198
Raoult-Gesetz 216ff., 222, *681*
Raschig-Verfahren 409, *681*
Raster-Tunnelmikroskopie 198
Rauchgas-Entschwefelung 397, 416
Rauchmelder 611
Raumerfüllung bei Kugelpackungen 187
Raumnetzstruktur 185
– Diamant 427
– SiO_2, Silicate 434f.
Raumwinkel 28, vord. Einband
raumzentriert (innenzentriert) 187
REACH-Verordnung 622, *681*
Reaktand **50**, *681*
– begrenzender 53
Reaktion 32
– bei konstantem Druck 62, 325, 328
– bei konstantem Volumen 62, 325, 328
– dritter Ordnung 250, 259
– endotherme 63
– erster Ordnung **251**f., 258, 260
– exotherme 63
– nullter Ordnung 254
– zweiter Ordnung **253**, 258, 259
Reaktionsenergie **62**ff., 257f., 263, **324**ff., *681*
Reaktionsenthalpie **62**ff., **325**ff., 328, 334, 349, *681*
Reaktionsentropie 328f., 349
Reaktionsgeschwindigkeit 249ff., 506, 509, *681*
– Temperaturabhängigkeit 261f.
Reaktionsgleichung 50
– bei Kernreaktionen 592, 603
– Metathese-Reaktion 229f.
– bei Redoxreaktionen 234ff.
Reaktionskinetik 249ff., *682*
Reaktionskoordinate 257
Reaktionsmechanismus 248, **259**ff., 505, 508, 515, 523, 612, *682*
– radikalischer 504
Reaktionsordnung 250ff., 258ff., *682*
Reaktionsquotient 273, 351ff., *682*
Reaktionsschritt 258ff.
Reaktionswärme 62, 325
reaktive Zwischenstufe 504, *682*
reale Gase 163f.
Realgar 184, 407
Redox-Indikator 571
Redox-Reaktion **234**ff., 244f., 338ff., 347ff., 586
Redox-Titration 244
Reduktion **234**ff., 339, 346ff., 449ff., *682*
Reduktionsmittel **234**f., 348, 353, *682*
– (reduziernde Substanzen) 368, 397, 410, 421, 433, 450f., 456, 459, 464, 519
Reduktionspotenzial 346ff., 352ff., *682*
reduzierende Chlorierung 377, *682*
Referenz-Elektrode 345, 354, *666*
Reformatsky-Reaktion 530, *682*
regioselektiv 505, *682*
Regulation 580, *682*
Reichsversicherungsordnung 621
reiner Stoff 24ff.
reizend, Gefahrensymbol 617
Rektifikation 222, *668*
relative Äquivalentmasse 244
relative Atommasse 38, 43f., *682*
relative Formelmasse 244, *682*
relative Molekülmasse 42, 44ff., *682*
rem 600, vord. Einband
Reparaturmechanismen, biochemische 580, 600f.
Replikation 578, *682*
Repressor 580
Reproduktionsfaktor (Kernspaltung) 606
reproduktionstoxische Stoffe 617
Re-Si-Nomenklatur 544
Resonanz 123, *678*
Resorption bei Vergiftungen 627
Restriktionsendonuclease 582
Retention 27
Retinal 559, 568, 569
Retinol 559
Retortenkoks 428
Reverse Transkriptase 582
reversible EMK 344, 349
reversible Reaktion 263, 268
reversible Vergiftung 628
Rezeptor 555, 567f., *682*
Rhenium 451, 469ff.
– Isotop ^{187}Re 601
Rhodanid (Thiocynat) 287, 437, 483
Rhodium 413, 446, 467ff.
Rhodopsin 560, 568
rhombisch 186
Ribofuranose 562
Ribonucleinsäure (RNA) 576, 578, *682*
Ribopyranose 562
Ribose 561f., 576, 586
Ribosom 579, *682*
Ribulosebiphosphat-Carboxylase-Oxygenase 587, 612
Ribulose-diphosphat 612
Richtigkeit eines Messwerts 30
Richtlinien der Europäischen Union 616, **620**f.
ringförmige Moleküle, Bindungen in 141
ringöffnende Polymerisation 548
Ringsilicat 435
Ringspannung 497
RNA 576, 578, *682*
RNA-Polymerase 578, 580
Rochow, E.G. 119
Rohrzucker 562
Röntgenbeugung **197**ff., *682*
Röntgenium 605
Röntgenspektrum 78
Röntgenstrahlen 73f., 78, 197ff., 594, 600, *682*
Rost 356
Rösten von Erzen 396, 446, 449, *682*
– von Sulfiden 391, 396, 408, 446, 449
Röstreaktion 449, *682*
Rostschutz 356f., 466f.
R-Sätze 619
Rubidium 446, **456**f., 601
– Ionenradius 111, 456
-amid 457
-antimonid 457
-arsenid 457
-bromid 191, 457
-carbonat 457
-chlorid 191, 457
-fluorid 191, 457
-hexachloridoplatinat 456
-hexanitrito-κ*N*-cobaltat 456
-hydrid 367, 457
-hydroxid 457
-hyperoxid 457
-iodid 191, 457
-oxid 191
-perchlorat 456
-phosphid 457
-salze, Löslichkeit 232, 456
-selenid 457
-sulfid 457
-tellurid 457
RubisCO 587, 612
Rückkopplungs-Hemmung 585
Ruhemasse
– Elektron vord. Einband
– Neutron vord. Einband
– Proton vord. Einband
Ruß 428, 430
Ruthenium 446f., 468ff.
Rutherford, Ernest 35f., 590, 603
Rutherford-Atommodell 36
Rutherfordium 605
Rutil-Typ 190f.

S

Saccharase 564
Saccharose (Rohrzucker) 562, 564
Sachkunde zum Umgang mit Gefahrstoffen 625
Salicylsäure 531
Salpetersäure 55, 122f., 395, 397, **414**f., 420, 422, 507f., 624
– Bildung, Herstellung 406, **414**ff.
– Säurestärke 231, 239, 281, 284, 414
Salpetrige Säure 231, 239, 284, **415**, 536
– K_S-Wert 297, 633
Salz **238**, 280
– Löslichkeit 232, 314
– Lösung, *p*H-Wert 304f.
– Nomenklatur 112, 240f.
– saures 239, 304
salzartige Carbide 432
salzartige Hydride 367
Salzbrücke 345, *682*
Salzeffekt 314, *682*
Salzsäure 55, 222, 231, 238f., 292, **375**
– Titration 306f.
Samarium 467, 473f., 601
Sammler 448
Sand 240, 431, 434
Sanger, Frederick 572
Satz der Erhaltung der Energie 60, 324ff., *672*
Satz der Erhaltung der Masse 22, 33, *672*
Satz von Hess 64f., *682*
Sauerstoff 106, **387**ff., 481, 587
– Bindungsenergie 69, 389
– elektrolytische Abscheidung 340f., 356
– Elektronenaffinität 104
– Entstehung bei der Photosynthese 433, 564
– Gewinnung 262, 340f., **389**
– Häufigkeit 23, 389
– Isotope 389, 594, 602, 603
– Kovalenz- und van-der-Waals-Radius 100, 388
– kritische Daten 165
– MO-Diagramm 138, 391
– als Oxidationsmittel 356, 360f., 390f., 455, 519f., 522
– Reaktionen 389f.
– thermodynamische Daten 331, 636
– Verwendung 392, 455
– Vorkommen 389
-Blasverfahren 455, *682*
-difluorid 380
-Kation O_2^+ 138
-Kohlendioxid-Zyklus 433, *682*
-verzehrkathode 374
Saugflasche 26
Säulenchromatographie 27
Säure 231, 237ff., **280**, 292ff., *682*
– mehrprotonige 239, 301ff.
– Nomenklatur 240f.
– schwache 231, 238f., 281f., 292ff., 297, 304ff.
–– *p*H-Wert 294

– starke 231, 238f., 281f., 297, 305
– Tabelle 239, 297, 526, 565
saure Lösung 291
Säureamid 534f.
Säureanhydrid 240, 280, 525, 527f., *682*
Säure-Base-Reaktion 230, 238f., 280ff., 306ff.
Säure-Base-Titration 242, **306**ff.
Säure-Dissoziation 238f., 280, 292ff., 301ff.
Säure-Dissoziationskonstante 293ff., 301ff., *682*
– Tabelle 297, 303, 526, 633
saurer Regen 416
saures Oxid 240, *682*
Säurespaltung 532
saures Salz 239
Säurestärke 231, 238, **281**ff., 296
s-Block 91f.
Scandium 469ff.
-silicat 446
-Verbindungen 472
Schädlingsbekämpfungsmittel 420, 422, 622
Schale 75, 84f., 91ff., *682*
Schallgeschwindigkeit 163
Scheele, Carl Wilhelm 21, 390
Scheidetrichter 26
Scherbenkobalt 407
Schichtenstruktur 183, 185, *682*
– Aluminiumchlorid 378
– Arsen 406
– Bismuttriiodid 378, 411
– Graphit 427f.
– schwarzer Phosphor 406
Schichtsilicat 435
Schlacke 240, 407, 449f., 455, *683*
Schmelzelektrolyse 339f., 374, 452, 455, 458f.
Schmelzen von DNA 581
Schmelzenthalpie (Schmelzwärme) **177**, 327, *683*
Schmelzpunkt 177, *671*
– Kristalle 182f., 185
– Metalle 404, 425, 438, 444f., 456, 459
Schmelzpunktskurve 179
Schmieröl 500
Schmierseife 565
schnelle Neutronen 604, *683*
Schock, erste Hife 629
Schoenflies-Symbol 185
Schottky-Defekt 192, *683*
Schrägbeziehung 457, 462
Schraubenachse 185
Schrödinger, Erwin 82f.
Schrödinger-Gleichung 83, 133, 135, *683*
Schutzgas 385, 422
Schutzgruppe 522, **535**, 582f., *683*
Schutzmaßnahme 623
schwache Base 238, 281ff., 295ff., 304f., *683*
schwache Elektrolyte 223, 230f., 292ff., 296
schwache Säure 231, 238f., 281ff., 294f., 296, 304f., 307, *683*
Schwangere, Beschäftigungsbeschränkung 625
Schwefel 367, 376, 387, **393**ff., 437, 457, 460, 465, 499, 550, 558
– Elektronenaffinität 104
– Häufigkeit 23
– Kovalenz und van-der-Waals-Radius 100
– thermodynamische Daten 636
-dichlorid 395, 397
-dioxid 287, 376, **396**ff.
– Bildung 232, 390, 396ff., 400, 449
– Entfernung aus Rauchgasen 397
– in Luft 389, 416
– Oxidation 264, 275, 390, 397, 398
– Reaktion mit Wasser 240, 286, 303, 397
– als Reduktionsmittel 374, 397
– thermodynamische Daten 330f.
-halogenide 376, 395
-hexafluorid 131, 145, 377, 395
-kohlenstoff (Kohlendisulfid) 391, **437**, 513
-nitrid 408
-säure 55, 231, 359, 372, 375, **398**f., 416, 419, 507, 518
– Bildung 400
– Bindungsverhältnisse 144, 399
– Dissoziation 239, 303, 398
– Herstellung 398
– Hydrate 398
– K_S-Werte 303, 633
– Säurestärke 239, 282, 284, 398
-tetrachlorid 395
-tetrafluorid 130, 395
-trioxid 240, 264, 273, 274, 390, **398**
-wasserstoff 376, 389, 394, **395**f., 499
– Bildung und Zerfall 232, 367, 395f.
– Dissoziation 303f.
– Säurestärke 239, 283, 303f., 396
– Siedepunkt 172
– und Sulfidfällung 317f.
– thermodynamische Daten 330, 331, 636
– Verbrennung 396
-wasserstoffsäure 239, 303f., 396
– K_S-Werte 303
Schweflige Säure 231, 239, 284, 397
– K_S-Werte 303, 633
Schweißen 368, 386, 392, 451
schweizerische Gesetze und Reglemente 621f., 625f.
schweres Wasser 607
Schwerspat 394
Schwingungs-Spektroskopie 198
Seaborgium 605
Sedimenteren 26
sehr giftig, Gefahrensymbol und Legaldefinition 617
Seife 565
Seigern 448, 454, *683*
Sekundärbatterie 358f.
sekundär-Butyl-Rest 496
sekundärer Alkohol 517, 522, 524, *683*
sekundäres Amin 533
sekundäres Atom 496, *683*
sekundäres Carbenium-Ion 505
Sekundär-Reforming 409
Sekundärstruktur eines Proteins 573, *683*
Sekunde vord. Einband
Selen 387f., **393**ff., 401, 558
– Elektronenaffinität 104
– Kovalenz- und van-der-Waals-Radius 100, 388
-dioxid 395, 397, 399
-hexafluorid 395
-tetrabromid 395
-tetrachlorid 395
-tetrafluorid 395
-wasserstoff 283, 388, **395**f.
Selenat 399
Selenid, Ionenradius 111, 388
Selenige Säure 395, 397, 399
Selenit 397
Selenocystein 574
Selensäure 399
Seltene Erden (Lanthanoide) 79, 96, 467, **472**ff., *676*
– Carbonate 473
– Carbonatfluoride 446
– Fluoride 378, 473f.
– Halogenide 378, 474
– Hydride 473
– Hydroxide 473
– Nitride 474
– Oxalate 473
– Oxide 467, 473f.
– Phosphate 446, 473
– Sulfide 474
– Verwendung 467, 474
– Vorkommen 446
semipermeable Membran 219
Senarmontit 407
sensibilisierend 617, 627
Sequencer 575
Serin 574
Sesquiterpen 559f., *683*
Sesselkonformation 498f., *683*
Sexualhormone 567
Shirakawa, Hideki 550
Sicherheitsdatenblatt 623, 625
Sicherheitshinweise 616, 619
Siderit 184, 429
Siebbodenkolonne 222
Sieben-Helix-Rezeptor (7TM) 568f.
Siedepunkt 171f., **176**f., 331, *683*
– Lösungen 217ff.
Siedepunktserhöhung **218**ff., 223, *683*
SI-Einheiten 28, *683*, vord. Einband
Siemens 338, 445
Sievert 600, *683*
Sigma-Bindung, Sigma-Orbital 136, *683*
Sigma-Komplex 508
Signalstoff 566f., *667*
Signaltransduktion 588
Signalwort 616ff.
signifikante Stellen 29, *683*
Silan 426, 432, *683*
Silber 331, 346, 399, 414, **467**ff.
– elektrolytische Abscheidung 342
– Gewinnung 448, 451, 454f.
– Reduktionspotenzial 348, 354f.
– Titration 355
– Vorkommen 446f.
-bromid 191, 383, 400, 467
-chlorid 191, 330, 331, 354, 446, 448
– Fällung und Löslichkeit 230, 316, 320, 355
– Fehlstellen in 192
-chromat, Fällung und Löslichkeit 313, 316
-Coulombmeter 342, *683*
-diammin 319f.
-fluorid 191, 211, 378
-iodid 191, 383
-nitrat 342
-oxid 329, 359, 380, 389
-salze, Löslichkeit 232
-Silberchlorid-Elektrode 354
-sulfat 399
-sulfid 446, 448
Silicagel (Kieselgel) 225, 434
Silicate 286, 389, **435**f., 446
Silicid 432
Silicium 149, 366, **424**f., 428, 431ff., 455, 558
– Häufigkeit 23, 431
– Kovalenzradius 100
– poröses 357
-carbid 432
-dioxid 225, 240, 286, 375, 389, 431f., **434**f.
-monoxid 434
-nitrid 408
-tetrafluorid 286, 375, 378
-wasserstoff 426, 432
Sintermagnesia 461
s^2-Ion 106, 109, *682*
s^2p^6-Ion 106, 109, *683*
smektisch 193f.
Smog 418
Soda 240, 458
Sol 224, *683*
Solarzelle 408
Sole 373, 374
solidus 51
Solvatation 211, *683*
Solvatationsenthalpie 211
solvatisierte Elektronen 457
Solvay-Verfahren 458, *683*
Solvens 208
Sonderabfall 626, *683*
Sonogashira-Kupplung 516, *683*
s-Orbital 84ff., 91, 136f.
Sortieren 25
Spaltprodukte bei der Kernspaltung 606, 608
Spannungsreihe 346, *683*
– Tabelle 347, 632
Spektrallinie 75ff.
spektrochemische Serie 490f., *683*
Spektrum 74f., 569, *683*
spezifische Wärme 60, *683*
spezifische Zielorgan-Toxizität (STOT) 617
Sphalerit 394
sp-, sp^2-, sp^3-Hybridorbitale 133ff.
Spiegelebene, Spiegelung 185, 542, *683*
Spin 86f., 202, *683*
Spin-Crossover 491
Spinmagnetquantenzahl 86f.
Spinpaarung 88f.

Spinpaarungs-Energie 490f., *683*
Spin-Spin-Kopplung 203ff., *683*
Spiran 497, *683*
Spiro[4.4]nonan 497
spontane Kernspaltung 594f.
spontaner Prozess 326, *683*
Sprengstoff 422, 519
-gesetz 621
Sprungtemperatur 148, *684*
Spurenanalyse 612
Spurenelement 558, *683*
S-Sätze 619
Stabilität
– Atomkerne 36, 591, 601
– kinetische 324, 481
– Komplexe 320, 481
– thermodynamische 324, 481
Stabilitätskonstante 320, *675*
Stabilitätszone 591
Stahl 451, 455, 467
Stahl, Georg Ernst 21
Standardabweichung 30, *684*
Standard-Atmosphäre 152
Standard-Bedingungen 65, 330, 332
Standard-Bildungsenthalpie 65ff., *666*
– Tabelle 66, 635f.
– freie 330, *671*
–– Tabelle 330, 635f.
Standard-EMK 344ff.
Standard-Entropie 330, 635f.
Standard-Reaktionsenthalpie 65ff.
– freie 330, 332, 349
Standard-Reaktionsentropie 330
Standard-Zustand 65, **332**, 344
Stannan 466
Stannat 465
Stannit 465
Stapelfolge bei Kugelpackungen 188
Stärke 560, 563
starke Base 238, 281ff., 296, 305, *684*
starke Elektrolyte 223f., 231, 292, 456
starke Kernkraft 36, 590
starke Säure 231, 238f., 281ff., 296, 305, *684*
stationäre Phase 27
stationäre Schwingung 82
Staub, Abtrennung 26
– Gesundheitsschädigung 628
Staudinger, Herrmann 547
Steam-Reforming 365, 409, *684*
Stearinsäure 565
stehende Welle 82f.
Stein der Weisen 21
Steinkohle 429, 504
Steinkohlenteer 429, 503
Steinsalz 106, 192, 373
Steradiant 28, vord. Einband
Stereoblock 550, 552
Stereochemie 541ff.
stereogenes Atom 542, *684*
Stereoisomere 412, **483**ff., 499, 501, **542**ff., 561, *684*
stereoselektive Reaktion 546, 584, *684*
sterische Hinderung 514, *684*
Sterling-Silber 48
Stern, Otto 87
Stern-Gerlach-Versuch 87f.
Steroid 567, *684*
Stiban 368, 410f.
Stickstoff 157, **403**ff.
– Anteil in Luft 389
– Bindung im Molekül 116, 138, 405
– chemische Eigenschaften 404ff., 408ff.
– Elektronenaffinität 104
– Fixierung 406, *684*
– Kovalenz- und van-der-Waals-Radius 100
– kritische Daten 165
– MO-Diagramm 138
– Molekülstruktur 405
– Oxosäuren 414f.
– physikalische Eigenschaften 404
– Reaktion mit
–– Sauerstoff 272, 390, 412, 416
–– Wasserstoff 273, 276, 367, **409**
– thermodynamische Daten 331, 636
– Verwendung 422
– Vorkommen 389, 406f., 558
-bakterien 407
-dioxid 389, 406, **413**f.
– Bildung 250ff., 406, 416f.
– Dimerisierung 271, 333, 413
– Luftverschmutzung 416f.
– Reaktion mit HCl 259
– thermodynamische Daten 330f.
-monoxid 412ff.
– Bildung 390, 413, 416f.
– biochemische Funktion 413, 567f.
– Luftverschmutzung 416f.
– MO-Diagramm 139
– Reaktion mit
–– Fluor 255, 259
–– Sauerstoff 250, 330, 390f., **413**f., 416f.
–– Wasserstoff 250
– thermodynamische Daten 330f.
-trichlorid 411
-trifluorid 54, 170f., 411
-triiodid 411
-wasserstoffsäure 410
– K_S-Wert 297, 633
-zyklus 406
Stinkspat 372
Stöchiometrie **41**ff., **50**ff., 156, 341f., *684*
Stoff 23f.
– Legaldefinition 616
Stoffmenge 28, **44**f., 50, 54, 154, 156
Stoffmengenanteil 160, **213**, 215, *684*
Stoffmengenkonzentration 54f., 214, *684*
– und chemisches Gleichgewicht 269ff., 275, 332f.
– und Fällungsreaktionen 312ff.
– und Komplexgleichgewichte 319ff.
– und osmotischer Druck 220
– und Reaktionsgeschwindigkeit 249ff.
– und Reduktionspotenzial 351ff.
– und Säure-Base-Gleichgewichte 292ff.
Stofftrennung 25ff., 221f., 448f.
Stoney, George Johnstone 33
Stop-Codon 579
Stopper (Polymerisation) 548
Störfallverordnung 621
STOT (spezifische Zielorgan-Toxizität) 617
Strahlenschäden 599ff.
Strahlenschutzverordnung 600, 621
Strahlung
– elektromagnetische 73f.
– radioaktive 35
– Röntgen 73, 78f.
Strahlungsbelastung 600f.
Strahlungsexposition 600f., *684*
Strahlungswichtungsfaktor 600
Straßmann, Friedrich 606
Strecker-Synthese 535, *684*
Stromstärke 338, vord. Einband
Strontium 446ff., **459**
– Ionenradius 111, 459
– Isotop ^{90}Sr 610
-amid 460
-bromid 460
-carbid 460
-carbonat 446, 460f.
-chlorid 191, 460
-fluorid 191, 460
-hydrid 366, 460
-hydroxid 460f.
-iodid 460
-nitrid 408, 460
-oxalat 460
-oxid 191, 460f.
-phosphid 408, 460
-salze, Löslichkeit 232, 460
-sulfat 398, 446, 460
-sulfid 191, 460
Strukturaufklärung 197ff.
Strukturfaktor 201, *684*
Strukturformel 42, *684*
Strychninnitrat 627
Stunde 28, vord. Einband
Styrol 547, 552
Sublimation 26, 179, *684*
Sublimationsenthalpie 107, 178
Substituent 504, *671*
– dirigierende Wirkung 508f.
– erster Ordnung 508f.
– zweiter Ordnung 508f.
Substitutionsreaktion 259f., 504, 507f., 510, 514ff., *684*
Substrat 50, 584, *684*
Sulfanilamid 534
Sulfanilsäure 533
Sulfat 144, **398**f., 446
– Löslichkeit 232
Sulfid 230, 232, 303, **395**f., 446
– Fällung 317f., 396
– Ionenradius 111
– Löslichkeit 232
– Rösten 391, 396, 408, 446, 449
Sulfit 231f., 397
– Löslichkeit 232
Sulfobenzol 508
Sulfonamid 534
Sulfonierung 508
Sulfonsäure-Gruppe 533
superfluid 385
Superoxid 390
Superphosphat 419
Supersäure 287
supplementäre Einheiten 28, vord. Einband
Supraleiter **148**, 386, *684*
supramolekulare Chemie 553, *684*
Suspension 25f., *684*
Sylvin 373
Symbol
– chemisches 23
– für Elektronenkonfiguration 89f.
– für Formalladungen 122
– für Unterschalen 84
Symmetrie 183ff.
symmetrieäquivalent 186
Symmetrieebene (Spiegelebene) 185, 542
Symmetrieelement 185, *684*
Symmetrieoperation 185, *684*
Symmetrietranslation 185
Symmetriezentrum 185, 542f., 544
symmetrisches Reagenz 505
Synchron-Mechanismus 514
syndiotaktisches Polymeres 549f., *684*
Synergismus 627
Synthesizer 582
System 324, 327f., *684*
Szintillationszähler 595, *684*

T

Talk 435
Tantal 451f., 467f., 470f.
-carbid 432
-(V)-oxid 451
tatsächliche Ausbeute 54
Taucherluft 213
Tautomerie 525, *684*
t-Butanol 259, 514, 518
t-Butylbromid (2-Brom-2-methylpropan) 259, 514f.
t-Butyloxycarbonyl-Rest (Boc) 535f.
Technetium 469ff., 604, 611
Technische Chemie 23
Technische Regel für Laboratorien 623
Technische Regeln für Gefahrstoffe (TRGS) 621
Teflon 382, 552
Teilchenbeschleuniger 603f.
Teilchen-Teilchen-Reaktion 603ff., *684*
Tellur 387f., 394f., 401
– Kovalenzradius 100, 387
-dioxid 395, 397
-hexafluorid 395
-säure 399
-tetrabromid 395
-tetrachlorid 395
-tetrafluorid 395
-tetraiodid 395
-trioxid 399
-wasserstoff 283, 388, 395f.
Tellurid 111, 395
Tellurit 397
Temperatur 60, 154f., 159, *684*
– und chemisches Gleichgewicht 269, 275, **334**, 515
– und Dampfdruck 160, 175f., 178ff.

– und elektrische Leitfähigkeit 148, 338f.
– und freie Reaktionsenthalpie 328f., 334, 351
– und Gasdruck und -volumen 154ff.
– und Gefrier- und Schmelzvorgang 177ff., 217f., 327
– und Ionenprodukt des Wassers 292
– kritische 165, 175
– und Löslichkeit 212
– Maßeinheiten 28, 60, 155, vord. Einband
– und osmotischer Druck 220
– und Reaktionsgeschwindigkeit 256, 261f.
– und Reduktionspotenzial 351
– und Siedevorgang 176, 179, 217f.
– und Verdampfung 174ff., 178f., 334
– und Viskosität 174
Templat 194, 225
Templat-Strang 578
Tensid 225, 448, 520, 566, *684*
Terbium 467, 473f.
Terephthaloylchlorid 553
Terephthalsäure 551, 552
terminale Aminosäure 573
ternäre Säuren 240
Terpene 559f., *684*
tertiär-Butyl-Rest 496
tertiärer Alkohol 517, 524, 528, *684*
tertiäres Amin 533
tertiäres Atom 496, *685*
tertiäres Carbenium-Ion 506
Tertiärstruktur eines Proteins 575, *685*
Tesla vord. Einband
Testosteron 567
Tetraalkylammoniumhydroxid 533
Tetraalkylammonium-Salze 533
Tetrabromidoferrat(1–) 507f.
Tetracarbonylnickel 286, 433, 454, 482
Tetracen 503
Tetrachloridoaluminat 378, 479, 507f.
Tetrachloridoaurat(1–) 479
Tetrachloridopalladat(2–) 479
Tetrachloridozinkat 479
Tetrachlormethan (Tetrachlorkohlenstoff) 177, 209, 218, 504, 513
1,1,2,2-Tetrachlorpropan 505
Tetracyanidocadmat(2–) 479
Tetracyanidocuprat(3–) 479
Tetracyanidomerurat(2–) 437
Tetracyanidoniccolat(2–) 437, 479
Tetracyanidozinkat(2–) 481
Tetradecanol 520
Tetradecansäure (Myristinsäure) 565
Tetraeder 129, 133, 495
Tetraederlücke 188, *685*
Tetraederwinkel 129, 495
tetraedrischer Komplex 478f., 487ff., 491
Tetraethylammoniumhydroxid 533
Tetraethylammonium-Ion 533
Tetraethylblei 466
Tetraethylsilicat 225
1,1,1,2-Tetrafluorethan 382, 418, 514
Tetrafluorethylen 382, 552
Tetrafluorhydrazin 412
Tetrafluoridoberyllat 459, 479
Tetrafluoridoborat 132, 378
Tetrafluoridobromat(1–) 132
Tetrafluoridochlorat(1–) 132
Tetrafluoridoiod(1+) 132
Tetrafluorpropen 382, 418, 514
tetragonal 186
tetragonal verzerrtes Oktaeder 479
Tetrahydridoaluminat 368, 463
Tetrahydridoborat 368, 441, 463
Tetrahydridogallat 463
Tetrahydridoindat 463
Tetrahydridothallat 463
Tetrahydrofuran 521, 538, 562
Tetrahydropyran 562
Tetrahydroxidoaluminat 320f., 448, 462
Tetrahydroxidoantimonit 421
Tetrahydroxidoberyllat 459f.
Tetrahydroxidoborat 440
Tetrahydroxidozinkat 320f.
Tetrakis-triphenylphospanpalladium 516
Tetrametaphosphorsäure 420
Tetramethylsilan (TMS) 202
Tetramminaquachloridocobalt(III)-chlorid 482
Tetrammincadmium(2+) 478
Tetrammindiaquakupfer(2+) 479
Tetrammindichloridocobalt(1+) 480, 483
Tetrammindichloridoplatin(IV)-tetrachloridoplatinat(II) 483
Tetrammindichloridoplatin(IV)-chlorid 478
Tetramminkupfer(2+) 479
-tetrachloridoplatinat(2–) 483
Tetramminplatin(2+) 478
-hexachloridoplatinat(2–) 482f.
-tetrachloridocuprat 483
Tetramminzink(2+) 481
Tetrapyrrol-Farbstoffe 570
Tetrasulfid 396
Tetraterpen 559
Tetrathionat 400
Tetraxenongold(2+) 385
Tetrele 79
Thalidomid 545
Thallium 437, 453, **462**ff.
-halogenide 191, 378, 462f.
-(I)-hydroxid 457, 464
-(I)-oxid 462, 464
-(I)-salze, Löslichkeit 232, 464
-(I)-sulfat 464, 627
-(I)-sulfid 462f.
-(I)-Verbindungen 457, 464
– Toxizität 628
theoretische Ausbeute 54, *685*
Theoretische Chemie 23
Theorie des Übergangszustands 257f., *685*
Therapie bei Vergiftungen 628f.
thermische Ausdehnung 174
– eines Gases 155
thermische Neutronen 604, *676*
thermische Phosphorsäure 419
Thermit-Reaktion 64, 451, *685*
Thermochemie 59, *685*
thermochemische Gleichung 63f.
Thermodynamik 323ff., *685*
– erster Hauptsatz 60, 324f., *672*
– zweiter Hauptsatz 326ff., *672*
– dritter Hauptsatz 330, *672*
thermodynamische Daten (Tabelle) 330, 331, 635f.
thermodynamische Funktion 325, 328
thermodynamische Kontrolle 506
thermodynamische Stabilität 324, 481
Thermoelektrika 401
thermonukleare Reaktion 609, *685*
Thiamin 568
Thiazol 538
Thiocyanat (Rhodanid) 287, 437, 483
Thiol 520, *685*
Thiolat 520
Thiolester 529
Thionylchlorid 397, 528
Thionylhalogenide 397
Thiophen 538
Thiostannat 465
Thiosulfat 400
Thiosulfatoargentat 451
Thomson, Joseph J. 33f.
Thomson, William 155f., 165, 326
Thorium 370, 384, 593, 600f.
-dioxid 191, 451
Thortveitit 435
Threonin 574
Threose 543
Thulium 473f.
Thymin 576f.
Thymolblau 297f.
Titan 454, 467f., 470ff.
– Gewinnung 451f.
– Häufigkeit 23
-carbid 432
-dioxid 190f., 446, 451, 467, 472
-disulfid 472
-nitrid 472
-tetrachlorid 377f., 451f., 472, 549
-tetrahalogenide 472
Titan (Saturnmond) 500
Titration 242ff., **306**ff., 317, 355, *685*
Titrationskurve 307ff., 355, *685*
Toluol 503, 508, 526, 624
Tonmineralien 435
t_2-Orbitale 487
t_{2g}-Orbitale 485, *685*
Torr 152, vord. Einband
Torricelli, Evangelista 152
Toxikodynamik 626
Toxikokinetik 626
Toxikologie 626ff., *685*
toxische Dosis 626f., *685*
Tracer 611
Trägheit 23
Transferase 584
Transfer-Ribonucleinsäure (tRNA) **578**ff., *685*
Transkription 578, *685*
Transkriptionskontrolle 580
Translation (Proteine) 579, *685*
Translation (Symmetrie-) 185, *685*
Transmutation 592
transparenter elektrischer Leiter 192
Transportreaktion 454, *667*
Transurane 604f., *685*
Traubensäure 529, 531
Treibgas 412, 418, 514
Treibhausgas, -effekt 416ff., 434
Tremolit 435
Triade 77
Triammintrichloridocobalt(III) 482
Triammintrichloridoplatin(IV)-chlorid 478
Trichloressigsäure 285, 525f.
1,1,1-Trichlorethan 418
Trichlorethen 418
Trichlorido-ethenoplatinat(II) 492
Trichloridoplumbit 466
Trichloridostannit 466
Trichlormethan (Chloroform) 177, 218, 504, 513, 624
Trichloroschwefel(1+) 132
Trichlorsilan 431
Tridymit 434
Triele 79
Triethylaluminium 516, 549
Triethylamin 533
Trifluoressigsäure 525f., 536
Triglycerid 564, *685*
trigonal 186
trigonale Bipyramide 130ff., 134f.
trigonal-planar 129, 132f., 134f.
trigonal-pyramidal 129f., 132
Trihydroxidoplumbit 465
Trihydroxidostannit 465
Triiodid 377
triklin 186
Trimetaphosphorsäure 420
Trimethylaluminium 549
Trimethylamin 204, 533f.
– K_B-Wert 297, 533, 633
1,3,5-Trimethylbenzol (Mesitylen) 503
Trimethylcarbenium-Ion 515f.
2,2,4-Trimethylpentan 496
trimolekulare Reaktion 259
Trinitrotoluol 422
Tripelpunkt 179, *685*
Tripelsuperphosphat 419
Triphenylantimon 516
Triphenylphosphan 517, 524
Triphenylphosphanoxid 524
Triphosphat 420, 576
Triphosphorsäure 420, 576
Triplett (NMR) 202f.
Tris(diaminoethan)cobalt(III) 484
Trisilicat 435
Trisulfan 396
Triterpen 559
Trithiokohlensäure 437
Trithionat 400
Tritium 365, 609, 611f.
Trivialname 125
tRNA 578ff., *685*
Trockeneis 179
trocknende Öle 565
Trocknungsmittel 422, 435f., 461
Trona 458
Tropfstein 461
Trypsin 572
Tryptophan 574
Turmalin 184
Twist-Konformation 498f.

Tyndall-Effekt 224
Tyrosin 574

U

Übergangselement, Übergangsmetall 79, 92f., 96, 110, 444f., **466**ff., *678*
– Atom- und Ionenradien 101, 468f.
– Gewinnung 448ff.
– Komplexe 318, 477ff.
– physikalische Eigenschaften 444ff., 466
– Raffination 454ff.
– Stellung im Periodensystem 79, 92, 96, 466
– Verwendung 466f.
– Vorkommen 446
-carbide 432, 451
-hydride 367
-nitride 408
Übergangszustand (aktivierter Komplex) 257f., 514, *664*
überkritisch 180
Überlappung von Orbitalen 116, 133, 135ff., 140ff.
übersättigte Lösung 209
Überspannung 356, 373, 452, *685*
u-Einheit 38, vord. Einband
Ulexit 438
Ultrafilter 27
ultraviolette Strahlung 74, 393, 504
Ultrazentrifuge 607
Umgang mit Gefahrstoffen 615, 623ff.
Umgebung 324, 327f., *685*
umgesetzte Massen und Stoffmengen 50ff.
Umhalogenierung 377
Umkehrosmose 220, *685*
Umkehrosmose-Membran 26f.
Umschlag eines Indikators 242, 297f., 307ff.
umweltgefährlich, Gefahrensymbol und Legaldefinition 618
unedle Metalle 348, *669*
Unfallverhütungsvorschriften 621
ungepaarte Elektronen 89, 490ff.
ungesättigte Kohlenwasserstoffe 500f., 502, 505, *685*
ungesättigte Lösung 209, 314
Universalindikator 298
Unordnung 326f., 329
unpolare Lösungsmittel 209, 500
unpolare Moleküle 171, 209, 500
Unschärferelation 81, *685*
unsymmetrisches Reagenz 505, 522
Unterbromige (Hypobromige) Säure 284, 379ff.
– K_S-Wert 297, 633
Unterchlorige (Hypochlorige) Säure 239, 284, 379ff.
– K_S-Wert 297, 633
Unterhalogenige Säuren 379ff.
Unteriodige (Hypoiodige) Säure 284, 379ff.
unterkühlte Flüssigkeit 177f.
Unterphosphorige Säure 421
Unterschale 84ff., 91ff., 93, 109, *685*
– halbbesetzte 93f., 472
– vollbesetzte 93f., 472
Unterweisung von Beschäftigten 624f.
Uracil 576ff.
Uran 446, 451, 600
– Isotopentrennung 163, 607
– Kernspaltung 607ff.
– radioaktiver Zerfall 370, 384, 600f.
-hexafluorid 163, 382, 607
-oxid 446, 449, 467, 607
-tetrafluorid 451
Uranylsalz 449
Urethan 535, *685*
Uridin 576
Urmaß für das Kilogramm 48, vord. Einband

V

V2A-Stahl 455, 467
Vakuumdestillation 176
Valenzband 143, 146f., *685*
Valenzbindungstheorie (Valence-Bond-Theorie) 116f., 484
Valenzelektronen 90, 116f., 128, *685*
Valenzelektronenpaar-Abstoßungstheorie **128**ff., 376f., 386, *685*
Valenzschale 90, 128
Valenzstrichformel 116f., 136, *676*
Valeriansäure 526
δ-Valerolacton 530
Valin 574
Vanadium 451, 467f., 470ff., 558
-carbid 432
-halogenide 472
-nitrid 472
-oxide 398, 451, 472
-sulfid 446, 472
Van-Arkel-de-Boer-Verfahren 454, *685*
Van der Waals, Johannes 164, 171
Van-der-Waals-Gleichung 164, *685*
Van-der-Waals-Konstanten 164
Van-der-Waals-Radius 100, *685*
Van-der-Waals-Wechselwirkung 99, 171, *674*
Van't Hoff, Jacobus 220, 224
Van't-Hoff-Faktor 224, *685*
Vektor (gentechnisch) 582
Venus, Atmosphäre 434
Verätzung, erste Hilfe 629
Verbindung 23f., 32, *686*
verbotene Energiezone 143, 147f., *686*
Verbrennung 51, 61f., 390f., 415f., 433
Verbrennungsprodukte 51, 390f., 416
Verbrennungswärme 61f., 326
Verbundmaterial 194
Verdampfung 174f., 177f., 334
Verdampfungsenthalpie 175, 176f., 334, *686*
Verdampfungsgeschwindigkeit 176
Verdünnen von Lösungen 55f.
verdünnte Lösung 208, 223
Verflüssigung von Gasen 165
Vergiftung 626ff.
– erste Hilfe 629
– Informationszentren 628
– Therapie 481, 628
Verkokung 504
Verordnung 620f.
– über gefährliche Stoffe 621f.
Verpackung von Gefahrstoffen 623
Verseifung 529, 565, *686*
Versetzungen in Kristallen 192
Versilbern 341
Verwaltungsvorschrift 621
Vinylacetylen (Butenin) 502
Vinylbenzol (Styrol) 547, 552
Vinylchlorid 505, 552
Vinyl-Rest 501
Viskoseseide 437
Viskosität 174, *686*, vord. Einband
Vitamin 568, 586, *686*
– A 560, 568f.
– B_1 568
– B_{12} 570
– C 546, 568
– D 568
– K 568
vollbesetzte Unterschale 93, 104, 109f.
vollständige Mischbarkeit 208
vollständige Reaktionsgleichung 229f.
Volt 338, vord. Einband
Voltaische Zelle 343f., *671*
Volumen 153ff., vord. Einband
– einer Lösung 54f., 214ff.
-anteil 215, *686*
-arbeit **62**f., 325, *686*
-bruch 215
-konzentration 215
-verhältnis bei Gasreaktionen 152
volumetrische Analyse 242ff., *686*
Vorzeichen bei thermochemischen Angaben 62f., 325
VSEPR-Theorie **128**ff., 376f., 386, *685*
Vulkanisation 401, 550
vulkanische Gase 364, 394, 416

W

Wachs 564
Wafer (Silicium) 431
Wannenkonformation 498f.
Wärme 60ff., 325f., 349, *686*
-abgabe 62f.
-aufnahme 62f.
-kapazität 61, *686*
-leitfähigkeit 147, 163, 444, 445
-menge 60f.
-tönung 62
Warnsymbole 620
Waschmittel 420, 436
Wasser
– Additionreaktionen 505, 522
– Assoziation 172ff.
– Aufbereitung 26, 220
– Bildungsenthalpie 66
– Bindungsenergie 68
– Dampfdruck 160, 175
– Dipolmoment 170
– Dissoziation, Ionenprodukt 291, *674*
– Elektrolyse 366, 389
– Entionisierung (Enthärtung) 436
– Gefrierpunkt 178ff., 218, 327
– Hydrolyse-Reaktionen 304, 378, 397, 400, 411, 465, 516, 572
– als Komplexligand 318, 477, 479, 481ff., 490
– kritische Daten 165
– als Lösungsmittel 209ff., 229ff.
– molare Schmelzenthalpie 177
– molare Verdampfungsenthalpie 175, 177
– Molekülstruktur 42, 130
– Reaktion mit
–– Eisen 273, 366
–– Kohlenmonoxid 272, 276, **365**
–– Kohlenstoff 365, 409
–– Metallen 366, 456f., 460
–– Methan 365
–– Methanol 365
– saure und basische Eigenschaften 280f.
– Siedepunkt 172, 176, 218
– thermodynamische Daten 66, 330, 331, 635
– Zersetzung durch Strahlung 599
– Zustandsdiagramm 179
wasserähnliche Lösungsmittel 287
Wasserdampfdestillation 559
Wassergas 365, 409, *686*
Wasserhaushaltsgesetze 621
Wasserstoff 364ff.
– Atomstruktur 75ff., 83f.
– Bindung im Molekül 115f., 133, 136f.
– in Brennstoffzellen 360
– chemische Eigenschaften 366ff.
– elektrolytische Abscheidung 340, 366, 373f.
– Elektronegativität 120
– Elektronenaffinität 104
– Elektronenkonfiguration 89
– Häufigkeit 23, 364
– Herstellung **365**f., 373f., 456f.
– Ionisierungsenergie 368
– Isotope 365, 609
– Kernfusion 609
– Kompressibilität 163
– Kovalenzradius 100
– Molekülgeschwindigkeit 161
– Molekülstruktur 116
– naszierender 368, *678*
– Normalpotenzial 346f.
– Reaktion mit
–– Alkalimetallen 367, 457
–– Alkenen 505
–– Brom 260f., 367, 375
–– Chlor 261, 367, 375
–– Erdalkalimetallen 367, 460
–– Iod 63, 270f., 367, 375
–– Kohlendioxid 272, 276
–– Kohlenmonoxid 264, 368, 518
–– Sauerstoff 63, 261, 367
–– Schwefel 367, 395
–– Stickstoff 273, 275, 367, **409**
–– Übergangsmetallen 367
– als Reduktionsmittel 368, 451
– Reduktionspotenzial 346
– Spektrum 75ff.
– Synthesen mit 367ff., 391, 395, 409, 457, 460, 463, 499, 505f., 533
– van-der-Waals-Radius 100
– Verbrennungswärme 63
– Verwendung 368
– Vorkommen 364, 389

Wasserstoff-Brücken 145, 172f., 209, 238, *686*
– Alkohole 209, 517
– Borsäure 440
– Carbonsäuren 525
– HF_2^--Ion 145, 373, 375
– Nucleinsäuren 577
– Orbitale 145
– Proteine 573, 575
– supramolekulare 554f.
– in wässrigen Lösungen 209ff., 238, 517
Wasserstoff-Elektrode 345f., 354
Wasserstoff-Ionenkonzentration 291ff.
Wasserstoffperoxid 43, 368, 389, **391**, 400, 519, 533
Wasserstoff-Verbindungen 367f.
– Elemente der 3. Hauptgruppe 368, 463
– Elemente der 4. Hauptgruppe 466
– Elemente der 5. Hauptgruppe 409f.
– Elemente der 6. Hauptgruppe 395f.
– Metalle 367f., 457, 460
– Nichtmetalle 367
– saure Eigenschaften 283ff.
– Siedepunkte 172f.
– Silicium 432
– Verbrennung 51, 395, 504
wässrige Lösungen 210ff.
– Elektrolyse in 340f.
– von Elektrolyten 223f., 229ff.
– von Säuren und Basen 231, 237ff., 280ff., 292ff.
Watson, James 576
Watt vord. Einband
Wavellit 184
weiche Lewis-Säuren und -Basen 287, 515
Weinsäure 529, 531, 544
Weißblech 357, 466
Welle 73f., 80f., 82
Wellenfunktion **82**ff., 133f., 135ff., 140ff., 487, *686*
Wellenlänge 73f., 80f.
Wellenmechanik 80f.
Welle-Teilchen-Dualismus 80
Wellman-Lord-Verfahren 397
Werner, Alfred 476f.
Widerstand, elektrischer 338
wiederaufladbare Batterie 358f.
Wien, Wilhelm 35
Williamson-Synthese 520, *686*
Wilson, Charles 595
Wilson-Nebelkammer 595f.
Witherit 429
Wittig, Georg 524
Wittig-Reaktion 524, *686*
Wöhler, Friedrich 495
Wolfram 368, 451, 470f.
-carbid 432, 467
-(VI)-oxid 451
Wolframat 468
Wollastonit 435
Wurzel aus dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat 161, *686*

X

Xenon 384f., 389
-difluorid 131, 145, 385f.
-hexafluorid 385f.
-tetrafluorid 132, 385f.
-tetrafluoridoxid 385
-tetroxid 385
-trioxid 385
Xylol 503

Y

Ytterbium 472f.
Yttrium 471, 473f.
-aluminium-Granat (YAG) 467, 473
-eisen-Granat (YIG) 467
-oxid 474
-oxidsulfid 474
-phosphat 446

Z

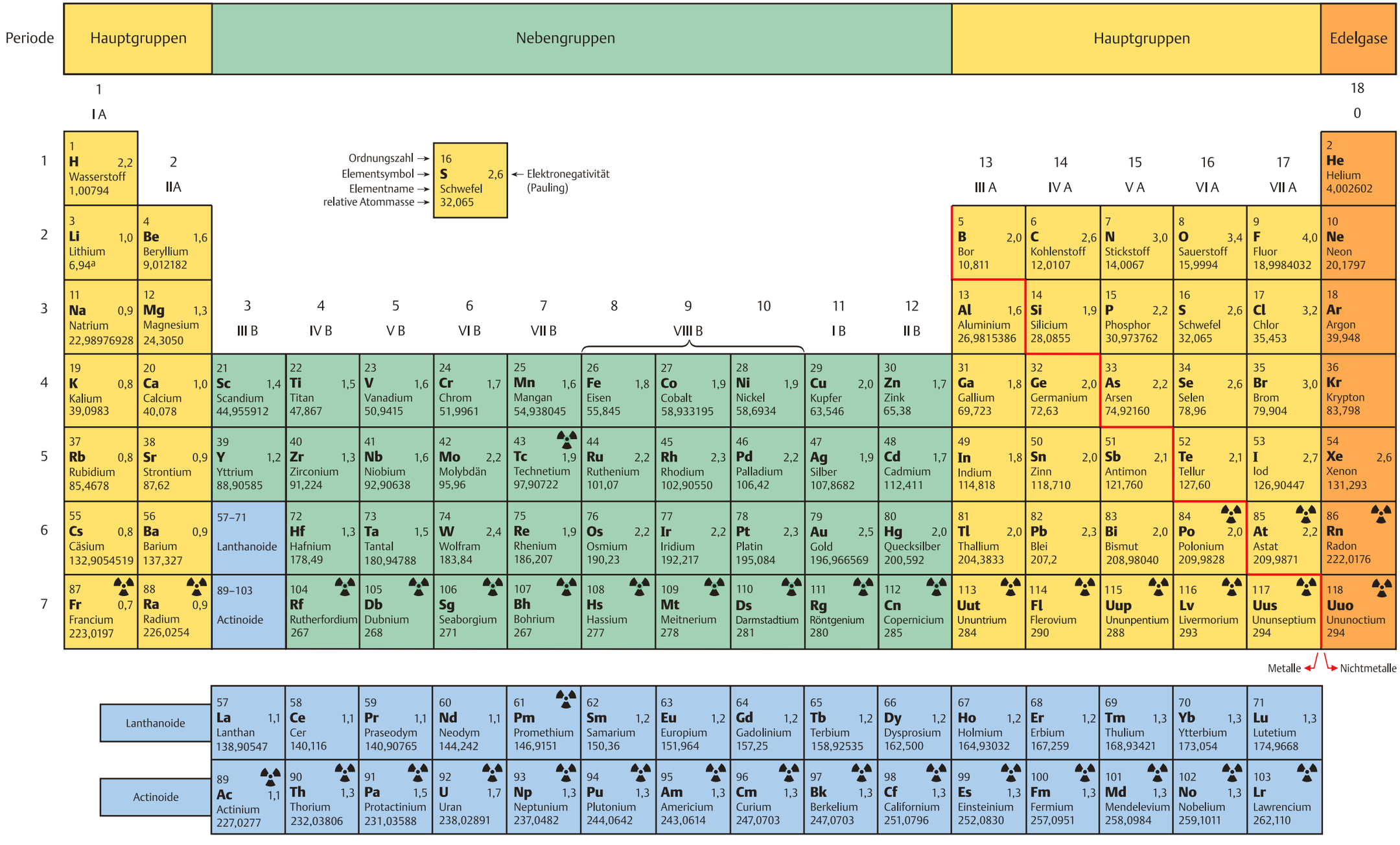
Zahlwörter für Namen schwerer Transurane 605
Zahlwörter, griechische 125, 482
Zeeman-Effekt 86
Z-*E*-Isomere 501
Zeit 28, 327, vord. Einband
Zeitabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit 251ff.
Zellmembran 566
Zellstoff 563
Zentralatom 318, **477**ff., 482, *686*
zentrierte Elementarzelle 186f.
Zentrifuge 26
Zeolith 435f.
Zerfallsenergie 592f.
Zerfallsgeschwindigkeit, radioaktive 596ff.
Zerfallsgesetz, radioaktives 596f.
Zerfallskonstante, radioaktive 596f., *686*
Zerfallsreihe, radioaktive 601f., 606
Ziegler, Karl 548
Ziegler-Natta-Katalysator 549, *686*
Zink 366, 451, 454, **467**ff., 530, 558
– in galvanischen Elementen 343f., 346, 358f.
– Gewinnung 449, 453
– Rostschutz mit 357
-blende 394
– -Typ 189ff., 427, 432
-carbonat 446
-fluorid 191
-halogenide 472
-hydroxid 320f.
-Kohle-Batterie 358
-Komplexe 481
-nitrid 408
-organische Verbindungen 516, 530
-oxid 192, 330, 396, 446, 449, 452, 472
-salze, Löslichkeit 232
-Silberoxid-Zelle 359
-sulfat 452
-sulfid 190, 394, 396, 446, 449, 453, 467, 472
Zinn 424f., 429, 449, 454, **464**ff.
– Kovalenzradius 100
– Rostschutz mit 357, 466
-(IV)-bromid 465
-(II)-chlorid 129, 377, 466
-(IV)-chlorid 286, 377, 465f., 516
-dioxid 191, 446, 465ff.
-disulfid 465f.
-(IV)-fluorid 377, 465f.
-(II)-halogenide 466
-(IV)-halogenide 465f.
-hydrid 466
-(II)-hydroxid 465
-(IV)-iodid 465f.
-nitrid 408
-(II)-salze, Löslichkeit 232
-stein 465
-sulfid 318, 465
-tetramethyl 516
Zinnober 449
Zintl-Phase 432, *686*
Zirconium 454, 467, 470f., 607
-carbid 432
-dioxid 265, 309, 361, 467
-Komplexe (Katalysator) 549f.
-silicat 446
-tetrachlorid 451
-tetraiodid 454
Zirkon ($ZrSiO_4$) 435, 602
Zitronensäure 529
Zone der Stabilität 591, *686*
Zonenschmelzen 431, 454, *686*
Zucker 560ff.
Zündholz 382
Zusammensetzung 41
Zustand 324
Zustandsänderung 324, 327
Zustandsdiagramm 178f., *686*
Zustandsfunktion 324, 327, *686*
Zustandsgleichung, ideales Gas 154ff., 159, *673*
– reales Gas 164
Zustandsgröße 154, 324, *686*
zweistufige Reaktion 259
zweiter Hauptsatz der Thermodynamik 326f., *672*
zweizähniger Ligand 480
Zwischengitterplatz 192, *686*
Zwischenprodukt, -stufe 64, 255, 259f., 504, *686*
Zwitterion 533, 535, *686*
Zyklon 26

Die Elemente Relative Atommassen auf fünf signifikante Stellen, sofern sie so genau bestimmbar sind.

	Symbol	Z	A_r
Actinium	**Ac**	89	227,03[a]
Aluminium	**Al**	13	26,982
Americium	**Am**	95	241,06[a]
Antimon (Stibium[f])	**Sb**	51	121,76
Argon	**Ar**	18	39,948
Arsen	**As**	33	74,922
Astat	**At**	85	209,99[a]
Barium	**Ba**	56	137,33
Berkelium	**Bk**	97	249,08[a]
Beryllium	**Be**	4	9,0122
Bismut [Wismut]	**Bi**	83	208,98
Blei (Plumbum)	**Pb**	82	207,2
Bohrium	**Bh**	107	267[d]
Bor	**B**	5	10,811[c]
Brom	**Br**	35	79,904
Cadmium	**Cd**	48	112,41
Cäsium	**Cs**	55	132,91
Calcium [Kalzium]	**Ca**	20	40,078
Californium	**Cf**	98	252,08[a]
Cer	**Ce**	58	140,12
Chlor	**Cl**	17	35,453[c]
Chrom	**Cr**	24	51,996
Cobalt [Kobalt]	**Co**	27	58,933
Copernicium	**Cn**	112	285[d]
Curium	**Cm**	96	244,06[a]
Darmstadtium	**Ds**	110	281[d]
Dubnium	**Db**	105	268[d]
Dysprosium	**Dy**	66	162,50
Einsteinium	**Es**	99	252,08[a]
Eisen (Ferrum)	**Fe**	26	55,845
Erbium	**Er**	68	167,26
Europium	**Eu**	63	151,96
Fermium	**Fm**	100	257,10[a]
Flerovium	**Fl**	114	290[d]
Fluor	**F**	9	18,998
Francium	**Fr**	87	223,02[a]
Gadolinium	**Gd**	64	157,25
Gallium	**Ga**	31	69,723
Germanium	**Ge**	32	72,63
Gold (Aurum)	**Au**	79	196,97
Hafnium	**Hf**	72	178,49
Hassium	**Hs**	108	277[d]
Helium	**He**	2	4,0026
Holmium	**Ho**	67	164,93
Indium	**In**	49	114,82
Iod [Jod]	**I**	53	126,90
Iridium	**Ir**	77	192,22
Kalium	**K**	19	39,098
Kohlenstoff (Carboneum)	**C**	6	12,011
Krypton	**Kr**	36	83,798[c]
Kupfer (Cuprum)	**Cu**	29	63,546
Lanthan	**La**	57	138,91
Lawrencium	**Lr**	103	262,11[a]
Lithium	**Li**	3	6,941[c]
Livermorium	**Lv**	116	293[d]
Lutetium [Cassiopeium]	**Lu**	71	174,97
Magnesium	**Mg**	12	24,305

	Symbol	Z	A_r
Mangan	**Mn**	25	54,938
Meitnerium	**Mt**	109	278[d]
Mendelevium	**Md**	101	258,10[a]
Molybdän	**Mo**	42	95,96
Natrium	**Na**	11	22,990
Neodym	**Nd**	60	144,24
Neon	**Ne**	10	20,180[c]
Neptunium	**Np**	93	237,05[a]
Nickel (Niccolum)	**Ni**	28	58,693
Niobium [Niob]	**Nb**	41	92,906
Nobelium	**No**	102	259,10[a]
Osmium	**Os**	76	190,23
Palladium	**Pd**	46	106,42
Phosphor	**P**	15	30,974
Platin	**Pt**	78	195,08
Plutonium	**Pu**	94	239,05[a]
Polonium	**Po**	84	209,98[a]
Praseodym	**Pr**	59	140,91
Promethium	**Pm**	61	146,92[a]
Protactinium	**Pa**	91	231,04[b]
Quecksilber (Mercurius)	**Hg**	80	200,59
Radium	**Ra**	88	226,03[a]
Radon	**Rn**	86	222,02[a]
Rhenium[e]	**Re**	75	186,21
Rhodium	**Rh**	45	102,91
Röntgenium	**Rg**	111	280[d]
Rubidium[e]	**Rb**	37	85,468
Ruthenium	**Ru**	44	101,07
Rutherfordium	**Rf**	104	267[d]
Samarium[e]	**Sm**	62	150,36
Sauerstoff (Oxygenium)	**O**	8	15,999
Scandium	**Sc**	21	44,956
Schwefel (Sulfur)	**S**	16	32,065
Seaborgium	**Sg**	106	271[d]
Selen	**Se**	34	78,96
Silber (Argentum)	**Ag**	47	107,87
Silicium [Silizium]	**Si**	14	28,086
Stickstoff (Nitrogenium)	**N**	7	14,007
Strontium	**Sr**	38	87,62
Tantal	**Ta**	73	180,95
Technetium	**Tc**	43	98,906[a]
Tellur	**Te**	52	127,60
Terbium	**Tb**	65	158,93
Thallium	**Tl**	81	204,38
Thorium	**Th**	90	232,04[b]
Thulium	**Tm**	69	168,93
Titan	**Ti**	22	47,867
Uran	**U**	92	238,03[b, c]
Vanadium [Vanadin]	**V**	23	50,942
Wasserstoff (Hydrogenium)	**H**	1	1,0079[c]
Wolfram	**W**	74	183,84
Xenon	**Xe**	54	131,29[c]
Ytterbium	**Yb**	70	173,05
Yttrium	**Y**	39	88,906
Zink	**Zn**	30	65,38
Zinn (Stannum)	**Sn**	50	118,71
Zirconium [Zirkon]	**Zr**	40	91,224

[a] Kein stabiles Isotop bekannt. Relative Atommasse eines gut bekannten oder gut zugänglichen Isotops.
[b] Kein stabiles Isotop bekannt. Relative Atommasse des natürlich vorkommenden Isotopengemisches.
[c] Durch künstliche Isotopentrennung sind Proben im Handel, deren Atommassen von der natürlichen Zusammensetzung abweichen.
[d] Kein stabiles Isotop bekannt. Massenzahl des längstlebigen Isotops.
[e] Schwach radioaktiv (100 Bq/g < Aktivität < 1000 Bq/g)
[f] Lateinischer Name, der zur Benennung von Verbindungen nicht verwendet wird.
Lateinische Namen, die von den deutschen Namen abweichen, stehen in runden Klammern. Die früher übliche Schreibweise einiger deutscher Namen ist in eckigen Klammern angegeben.



[a] Für handelsübliches Lithium schwankt die relative Atommasse zwischen 6,939 und 6,996

☢ Kein stabiles Isotop bekannt. Atommassen für die natürlich vorkommenden Isotopenzusammensetzungen nur bei Thorium, Protactinium und Uran, sonst Atommassen der längstlebigen bekannten Isotope

Für die Atommassen sind die „besten Mittelwerte" der natürlichen Isotopenverteilung angegeben. Seit 2009 werden von der Internationalen Union für Reine und Angewandte Chemie für folgende Elemente keine besten Mittelwerte, sondern Intervallbereiche bekanntgegeben (siehe Seite 39):

Wasserstoff	[1,00784; 1,00811]	Magnesium	[24,304; 24,307]
Lithium	[6,938; 6,997]	Silicium	[28,084; 28,086]
Bor	[10,806; 10,821]	Schwefel	[32,059; 32,076]
Kohlenstoff	[12,0096; 12,0116]	Chlor	[35,446; 35,457]
Stickstoff	[14,00643; 14,00728]	Brom	[79,901; 79,907]
Sauerstoff	[15,99903; 15,99977]	Thallium	[204,382; 204,385]